

---

**Caracterización físico-química de morteros de  
revestimiento y pinturas murales, de época  
romana e islámica de la excavación arqueológica  
del Patio de Banderas, y cerámicas vidriadas de  
los siglos XI-XV, del Real Alcázar de Sevilla**

---



UNIVERSIDAD  
DE SEVILLA



**CSIC**  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

**TESIS DOCTORAL**

**Isabel Garófano Moreno**

Departamento de Construcciones Arquitectónicas II - Universidad de Sevilla  
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla - CSIC

Abril 2015

# INDICE

	<b>Pág.</b>
<b>CAPITULO 1</b>	
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Objetivos generales</b>	<b>6</b>
<b>Referencias</b>	<b>7</b>
<b>CAPITULO 2</b>	
<b>Caracterización material y microestructural de morteros de revestimiento romanos (s. I a.C. - s. I d.C.) e islámicos (s. XI - XII d.C.) del Patio de Banderas del Real Alcázar de Sevilla</b>	<b>10</b>
<b>2.1. Introducción</b>	<b>10</b>
<b>2.2. Objetivos</b>	<b>13</b>
<b>2.3. Excavación arqueológica del Patio de Banderas del Real Alcázar de Sevilla</b>	<b>13</b>
<b>2.4. Materiales y métodos</b>	<b>26</b>
2.4.1. Materiales	26
2.4.2. Métodos	32
<b>2.5. Resultados y discusión</b>	<b>35</b>
2.5.1. Estudio petrográficos	35
2.5.2. Difracción de rayos X	37
2.5.3. Fluorescencia de rayos X	41
2.5.4. Microscopía electrónica de barrido	43
2.5.5. Análisis térmicos	44
2.5.6. Granulometría por tamizado	47
2.5.7. Porosimetría de intrusión de mercurio	49
2.5.8. Resistencia a la compresión	52
<b>2.6. Conclusiones</b>	<b>55</b>
<b>Referencias</b>	<b>56</b>
<b>CAPITULO 3</b>	
<b>Pinturas murales romanas (s. I a.C. - s. I d.C.) e islámicas (s. XI - XII d.C.) del Patio de Banderas del Real Alcázar de Sevilla. Naturaleza de los pigmentos y su color</b>	<b>63</b>
<b>3.1. Introducción</b>	<b>63</b>
<b>3.2. Objetivos</b>	<b>67</b>
<b>3.3. Materiales y métodos</b>	<b>68</b>
<b>3.4. Resultados y discusión</b>	<b>75</b>

	<b>Pág.</b>
3.4.1. Pinturas murales romanas e islámicas (campana arqueológica 2010). Estudio de pigmentos mediante técnicas espectroscópicas	75
3.4.1.1. Espectroscopia micro-Raman	75
3.4.1.2. Espectroscopia FTIR	76
3.4.2. Pinturas murales romanas (campana arqueológica 2012). Estudio del color y su relación con la naturaleza de los pigmentos	78
3.4.2.1. Blanco	79
3.4.2.2. Negro	85
3.4.2.3. Azul	87
3.4.2.4. Verde	91
3.4.2.5. Amarillo	103
3.4.2.6. Rojo	108
3.4.2.7. Naranja y marrón	115
3.4.2.8. Púrpura y rosa	120
3.4.2.9. Violeta	125
<b>3.5. Conclusiones</b>	128
<b>Referencias</b>	130

## **CAPITULO 4**

<b>Cerámicas vidriadas del Real Alcázar de Sevilla datadas entre los siglos XI y XV: composición, tecnología de fabricación y procesos de degradación</b>	<b>140</b>
<b>4.1. Introducción</b>	140
<b>4.2. Objetivos</b>	143
<b>4.3. Materiales y métodos</b>	143
4.3.1. Materiales	143
4.3.2. Métodos	148
4.3.2.1. Técnicas de análisis invasivas	148
4.3.2.2. Técnicas de análisis NO invasivas	148
<b>4.4. Resultados y discusión</b>	150
4.4.1. Pastas cerámicas	150
4.4.2. Vidriados	162
4.4.2.1. Análisis PIXE	162
4.4.2.2. Estudio por SEM-EDX	167
4.4.3. Degradación de los vidriados	171
4.4.4. Lustre	183
<b>4.5. Conclusiones</b>	187
<b>Referencias</b>	188

## **CAPITULO 5**

<b>Conclusiones generales</b>	<b>198</b>
-------------------------------	------------

<b>SUMMARY</b>	<b>Pág. 201</b>
<b>CHAPTER 1</b>	
<b>Introduction</b>	<b>202</b>
<b>CHAPTER 2</b>	
<b>Materials characterization and microstructural study of Roman (1<sup>st</sup> century BC - 1<sup>st</sup> century AD) and Islamic (11<sup>th</sup> - 12<sup>th</sup> century) mortars and stuccoes from the <i>Patio de Banderas</i> in the Real Alcazar of Seville</b>	<b>205</b>
<b>CHAPTER 3</b>	
<b>Nature and colour pigments characterization of Roman (1<sup>st</sup> century BC - 1<sup>st</sup> century AD) and Arabic (11<sup>th</sup> - 12<sup>th</sup> century) mural paintings from the <i>Patio de Banderas</i> in the Real Alcazar of Seville</b>	<b>215</b>
<b>CHAPTER 4</b>	
<b>Ceramics from the Alcazar Palace in Seville dated between the 11<sup>th</sup> and 15<sup>th</sup> centuries: composition, technological features and degradation process</b>	<b>229</b>
<b>CHAPTER 5</b>	
<b>General conclusions</b>	<b>239</b>
<b>References</b>	<b>241</b>

# Capítulo 1

## Introducción

El Real Alcázar de Sevilla es uno de los monumentos más emblemáticos de la arquitectura medieval española. Desde el siglo XI ha albergado de manera ininterrumpida el gobierno y el poder real de las distintas culturas que han pasado por Sevilla, siendo en la actualidad el palacio real en uso más antiguo de Europa. Desde su construcción, el Alcázar ha sido testigo de la historia de Sevilla, evolucionando con ella y siendo hoy un fiel reflejo del propio desarrollo de la ciudad a lo largo del tiempo. Pero no solo sus muros han contemplado la influencia de las distintas civilizaciones a su paso por la ciudad; y es que el recinto del Alcázar esconde restos mucho más antiguos que la propia fortaleza. En su subsuelo se han encontrado restos arqueológicos de diversos periodos que llegan hasta la época anterior a la conquista romana.

El conjunto del Real Alcázar de Sevilla tiene su origen en la evolución que la antigua *Hispalis* romana y posterior *Spali* visigoda experimentó durante la Alta Edad Media cuando la ciudad pasó a denominarse *Isbila*. El Real Alcázar empezó a tomar su aspecto de fortificación palaciega tras la conquista islámica de Sevilla en el año 712 (Álvarez Palenzuela 2008). Aunque durante muchos años se situó el origen del primer alcázar en la época del primer califa Abderramán III para la construcción de un *dar-alimar* o residencia del gobernador en el año 913, la interpretación de los materiales más abundantes en los primeros niveles arqueológicos corresponde al periodo taifa avanzado y no al califal o emiral (**figura 1.1**) (Almagro 2007; Tabales Rodríguez 2013). La construcción del primer recinto del Alcázar correspondería, por tanto, a la época abbadi\* de la segunda mitad del siglo XI. Dentro de este recinto se construirían los palacios taifas, que sucumbieron bajo las construcciones almohades poco después,

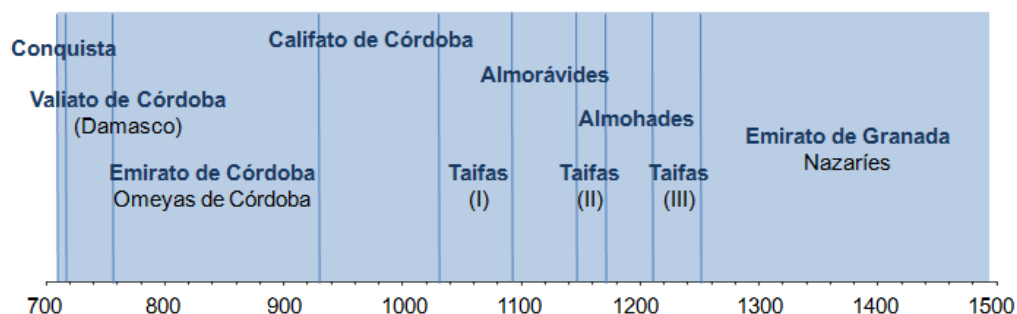
---

\* Periodo en el que los reyes abbades, dinastía de origen árabe, gobernaron la poderosa y extensa Taifa sevillana entre 1023 y 1091 tras la abolición del Califato de Córdoba. Al-Mutadid y al-Mutamid fueron sus reyes más importantes.

de los que apenas quedan algunos nombres evocados por el propio al-Mutamid en sus poemas como el palacio al-Mubarak o Alcázar de la Bendición. En el Patio de la Montería, y por debajo de las estructuras del siglo XII, se han identificado restos de un patio muy posiblemente de adscripción abbadí (Almagro 2007; Tabales Rodríguez 2010).

A mediados del siglo XII el Alcázar experimenta un nuevo proceso de ampliación cuando tras medio siglo de ocupación almorávide, los almohades establecen en Sevilla la capital de su imperio. Esto se tradujo en una ampliación del recinto amurallado del Alcázar que pasó de dos a diecisiete hectáreas, y en la remodelación de los recintos antiguos. En el interior de este recinto se levantó un complejo palatino de hasta nueve edificios que darían cobijo a los nuevos inmuebles representativos del poder califal, la mezquita, las alcazabas para, por último, reforzar el conjunto militar con obras defensivas al margen fluvial (Tabales Rodríguez 2010; Tabales Rodríguez 2013). La erección del Alcázar almohade con una nueva arquitectura mucho más ordenada que la abbadí, fue posible por la eliminación de las estructuras anteriores que fueron literalmente arrasadas, y la subida generalizada de cotas que borró cualquier vestigio del esquema topográfico y urbanístico de la ciudad antigua.

En la actualidad se conserva muy poco del más complejo de los conjuntos palatinos de la etapa islámica del Alcázar. Es en el exterior de su actual recinto donde, al menos en las murallas, se conserva parte de su antiguo esplendor, mientras que en el interior vestigios de esta época son casi nulos, y los que hay están ocultos o enmascarados como ocurre en el Patio de la Contratación donde las trazas islámicas fueron muy retocadas en la etapa mudéjar, el Patio del Crucero del que se conservan parte del perímetro de sus galerías y el Palacio del Yeso aunque muy retocado en épocas anteriores (Almagro 2007; Tabales Rodríguez 2013).



**Figura 1.1.** Ocupación islámica peninsular. Línea del tiempo.

La conquista castellana de Sevilla en el año 1248, convirtió el Alcázar en una de las residencias más importantes de los monarcas cristianos que inmediatamente iniciaron

los procesos de readaptación de los palacios islámicos, y que marcan el inicio de las reformas que darían al Alcázar su configuración actual. Entre estas reformas destaca la que llevó a cabo Alfonso X el Sabio en el Patio del Crucero donde erigió una nueva obra plenamente gótica (Palacio Gótico), y la de Pedro I el Cruel en la segunda mitad del siglo XIV cuando se construye el Palacio Mudéjar. Esta última reforma fue letal para los edificios islámicos previos, que fueron completamente sustituidos por las nuevas construcciones castellanas que variaron su orientación y distribución original (Almagro 2007; Tabales Rodríguez 2013).

Las aportaciones más novedosas producidas en los últimos años al conocimiento del Alcázar primitivo y su origen islámico, así como de las etapas previas a su construcción, se han logrado gracias a la aplicación de las metodologías arqueológicas más novedosas (Almagro 2007). En este sentido, hay que destacar la labor desarrollada por Miguel Ángel Tabales en las excavaciones realizadas en el recinto del Alcázar, y más concretamente en los patios de la Montería, de las Doncellas, de Banderas, del Príncipe y del León, así como en distintos puntos de la muralla del Alcázar Viejo (Tabales Rodríguez 2000; Tabales Rodríguez 2001a; Tabales Rodríguez 2001b; Tabales Rodríguez 2002; Tabales Rodríguez 2003; Tabales Rodríguez 2006; Tabales Rodríguez 2012). Durante estas excavaciones arqueológicas se recuperaron cantidades importantes de materiales asociados a los paramentos y restos constructivos como cerámicas, estucos policromados, morteros, monedas, etc. Como parte de estos trabajos de investigación sobre el Alcázar, gran parte de estos materiales han sido estudiados y analizados no solo desde un punto de vista formal (Mora Vicente 1999; Oliva Alonso 1999; Valle & Tabales Rodríguez 1999; Huarte Cambra 2002; García Vargas & Maestre 2010) sino también científico, contribuyendo, los datos obtenidos, a documentar y mejorar el conocimiento sobre el Real Alcázar de Sevilla. Varios autores han trabajado en la aplicación de técnicas científicas de análisis para la caracterización de estos materiales arqueológicos, (Tabales Rodríguez et al. 2002; Robador et al. 2005; Durán Benito et al. 2007; Duran et al. 2011), no obstante, la producción científica en este campo no es muy extensa, representado un área de investigación aún en pleno desarrollo.

El estudio con métodos científicos de objetos arqueológicos, o de fenómenos relacionados con ellos se conoce con el nombre de Arqueometría (Pérez et al. 1996). Esta rama de la ciencia nació a principios del siglo XIX con la realización de algunos análisis de materiales arqueológicos como el realizado por Sir Humphry Davy en 1815 al contenido de un cuenco para preparar pigmentos de época romana (Compañía Prieto 2013), aunque su verdadera expansión tuvo lugar durante la segunda mitad del siglo XX, con el desarrollo exponencial de las técnicas instrumentales en todos los campos de la ciencia y que se mantiene hasta el presente. Primero se desarrollaron técnicas microanalíticas como la microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis químico por energía dispersiva de rayos X (EDX), espectroscopia de infrarrojos (FTIR) y

Raman, etc., y más recientemente las técnicas denominadas no invasivas con el desarrollo de equipos portátiles. Aunque solo se han desarrollado un número reducido de equipos portátiles de difracción de rayos X (DRX), actualmente en el mercado hay una amplia oferta de equipos portátiles de fluorescencia de rayos X (FRX) a los que se han incorporado equipos portátiles de espectroscopia FTIR y Raman.

La Arqueometría está estrechamente ligada a la Arqueología puesto que pretende dar respuesta científica a las cuestiones que el método arqueológico por sí solo no es capaz de responder (Montero et al. 2007), aportando información de interés en la datación de restos y materiales arqueológicos y en la caracterización de materiales. De forma más específica el estudio arqueométrico aporta información en los siguientes aspectos fundamentales (Compañía Prieto 2013):

- Estudio sobre la tecnología de fabricación  
Se refiere a la caracterización de las materias primas utilizadas así como el tratamiento o procesado de las mismas, y su comparación con otros materiales de similares características de la misma o de diferentes épocas para que estos datos no presenten un interés limitado.
- Estudio sobre la procedencia  
Normalmente es uno de los aspectos de mayor interés. Este estudio no es tan directo ya que los materiales originales han podido sufrir procesos de alteración debido al periodo de enterramiento, y porque requiere conocer la naturaleza geológica de la zona para la identificación de fuente de materias primas. Para el estudio de procedencias se suele emplear la petrología (estudio de fragmentos de rocas y minerales) y los estudios geoquímicos centrados en el análisis de la composición química del material y especialmente en la identificación de trazas.
- Estudios sobre la datación  
Es uno de los puntos de mayor interés en el estudio de un material arqueológico. En el caso de las cerámicas, normalmente se recurre a tipologías, que están bien estudiadas, y sirven de fósiles guía para dar una cronología relativa para un estrato determinado. No obstante, algunas formas cerámicas pueden abarcar varios siglos por lo que es de interés la datación por técnicas científicas como la técnica de radiocarbono ( $^{14}\text{C}$ ) o termoluminiscencia (Calderón et al. 2008), aplicables también a otros tipos de materiales arqueológicos.
- Estudios sobre la utilización  
Punto de especial interés en el caso de los materiales cerámicos. La caracterización morfológica de la cerámica da una primera idea de la utilización que tuvo la pieza. No obstante la de otras propiedades físicas como la



permeabilidad, resistencia al choque térmico, tamaño del desgrasante, etc., y análisis de residuos orgánicos que pudiesen quedar en el interior pueden ratificar o no esta idea previa.

- Estudio sobre autenticidad

Se refiere a la comparación con un grupo de tecnología u origen conocido, o bien a la datación de la pieza con este objetivo

En el presente trabajo de investigación se plantea una caracterización en profundidad, fundamentalmente de carácter químico y mineralógico, de una selección representativa de varios tipos de materiales arqueológicos recuperados de las excavaciones llevadas a cabo en los últimos años en el recinto del Real Alcázar de Sevilla, abordando principalmente el estudio concerniente a la tecnología de fabricación y, puntualmente, a la procedencia.

Los tres grupos de materiales analizados en este trabajo son morteros de revestimiento, pinturas murales y cerámicas vidriadas, representativos de dos de los periodos más importantes acontecidos en el recinto del Real Alcázar, periodo de dominación romana e islámica.

A lo largo de esta memoria de tesis se aborda el estudio integral de estos materiales empleando diversas técnicas instrumentales entre las que se encuentran la microscopía óptica (MO), petrográfica y de electrónica de barrido (SEM), esta última acoplada a una sonda de análisis mediante energía dispersiva de rayos X (EDX), la espectroscopia de infrarrojos (FTIR), Raman y de reflectancia visible (FORS), la difracción y fluorescencia de rayos X (DRX-FRX) con equipos convencionales y portátiles, los análisis térmicos (ATD-TG) y la porosimetría de intrusión de mercurio.

Como principal novedad de este trabajo destaca el empleo de técnicas de análisis por haces de iones o técnicas IBA (ion beam analysis techniques), más concretamente de la técnica de emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE) y de la técnica de espectrometría de retrodispersión de Rutherford (RBS), en el estudio de las cerámicas vidriadas. Las técnicas IBA se han impuesto en los últimos años como las técnicas más adecuadas para el estudio de cerámicas por tratarse de técnicas no destructivas y de rápida adquisición, y por dar información sobre elementos presentes en cantidades de trazas. En este trabajo también destaca el empleo conjunto de la espectroscopia de reflectancia visible junto con DRX y FRX portátil para el estudio de pigmentos en pinturas romanas. Esta combinación de técnicas aplicadas al estudio del patrimonio apenas está descrita según revela la falta de referencias bibliográficas justificada por la escasez de equipos portátiles de DRX-FRX disponibles, y no tanto por su eficiencia en el estudio de este tipo de materiales, tal y como quedará reflejado en la investigación realizada en esta tesis doctoral.

El trabajo de investigación que se presenta se caracteriza por la aplicación en todo momento de técnicas de análisis complementarias entre sí que garantice una información lo más completa de los materiales bajo estudio. Estos materiales, como se describe en la presente memoria, corresponden a matrices muy complejas de compuestos, a lo que debe sumarse en ocasiones los productos resultados de la interacción entre los distintos compuestos presentes, así como los producidos por diversos procesos de alteración.

### **1.1. Objetivos generales**

Los objetivos principales de la presente memoria de Tesis Doctoral son:

1. Identificación de los distintos componentes que constituyen los morteros de revestimiento, pinturas murales y cerámicas vidriadas de distintas excavaciones arqueológicas del Real Alcázar de Sevilla, mediante la aplicación de técnicas de análisis complementarias entre sí.
2. Obtención de información sobre las técnicas de ejecución empleadas en la fabricación de los distintos materiales, así como sobre su procedencia y localización geográfica cuando sea posible.
3. Para cada grupo de materiales, estudio comparativo entre las muestras de los diferentes periodos para identificar los posibles cambios composicionales, o evolución experimentada en las técnicas de ejecución empleadas a lo largo del tiempo.
4. Estudio de las propiedades físicas y mecánicas de los morteros de revestimiento. necesarias para el futuro desarrollo de nuevos morteros de restauración compatibles con los originales.
5. Estudio de la viabilidad del empleo combinado de espectroscopia de reflectancia visible (FORS) y DRX-FRX portátil en el estudio de pigmentos, aplicada por primera vez en este trabajo de investigación para el análisis de pinturas murales romanas.
6. Estudio de la capa de alteración de los vidriados cerámicos para obtener información sobre el proceso de degradación experimentado durante el periodo de enterramiento.

7. Aplicación de las técnicas IBA al estudio del lustre que aparece decorando algunos fragmentos cerámicos, para conocer la distribución en estratos de su estructura (resolución en profundidad) de una manera completamente no destructiva.

## Referencias

Almagro, A., 2007. Los Reales Alcázares de Sevilla. *Artigrama*, 22, pp.155–185.

Álvarez Palenzuela, V.A., 2008. *Historia de España de la Edad Media*, Ariel Historia.

Calderón, T., Millán, A. & Benítez, P., 2008. Datación. In M. Egido & T. Calderon, eds. *La Ciencia y el Arte. Ciencias experimentales y conservación del Patrimonio Histórico*. Madrid: Ministerio de Cultura, pp. 38–57.

Compañía Prieto, J.M., 2013. Caracterización arqueométrica de cerámicas de Andalucía mediante difracción de rayos X y otras técnicas complementarias. Universidad de Málaga.

Duran, A. et al., 2011. Analytical study of Roman and Arabic wall paintings in the Patio De Banderas of Reales Alcazares' Palace using non-destructive XRD/XRF and complementary techniques. *Journal of Archaeological Science*, 38(9), pp.2366–2377.

Durán Benito, A. et al., 2007. Color study of Mudejar paintings of the pond found in the Palace of “Reales Alcazares” in Seville. *Color Research and Application*, 32(6), pp.489–495.

García Vargas, E. & Maestre, C., 2010. Análisis de la cerámica romana. In M. A. Tabales Rodríguez, ed. *Informe. Proyecto General de Investigación Análisis Arqueológico del Alcázar de Sevilla II. Patio de Banderas. Fase I. Tomo III*. pp. 3–33.

Huarte Cambra, R., 2002. Intervención arqueológica en el Real Alcázar de Sevilla (1999). Análisis tipológico-estratigráfico de los materiales cerámicos. In *Anuario arqueológico de Andalucía 1999*. Junta de Andalucía - Consejería de Cultura y Deporte, pp. 234–247.

Montero, I., García, M. & López-Romero, E., 2007. Arqueometría: cambios y tendencias actuales. *Trabajos de Prehistoria*, 64, pp.23–40.

Mora Vicente, G.M., 1999. Unidad 495. Acercamiento a una posible cronología. Análisis decorativo. In M. A. Tabales Rodríguez, ed. Intervención Arqueológica en el Patio de la Montería del Real Alcázar de Sevilla. Tomo II. Memoria Científica 1997-1999. pp. 72–89.

Oliva Alonso, D., 1999. Fragmentos epigráficos. In M. A. Tabales Rodríguez, ed. Intervención Arqueológica en el Patio de la Montería del Real Alcázar de Sevilla. Tomo II. Memoria Científica 1997-1999. pp. 90–112.

Pérez, J. et al., 1996. Arqueometría y caracterización de materiales arqueológicos. Cuadernos del Instituto Aragonés de Arqueología IV, Teruel: Instituto de Estudios Turolenses.

Robador, M.D. et al., 2005. Los revestimientos y pinturas del estanque del Patio de las Doncellas del Real Alcázar de Sevilla. In Avances en Arqueometría. Actas del VI Congreso Ibérico de Arqueometría. Girona, pp. 197–202.

Tabales Rodríguez, M.A. et al., 2002. Alcázar de Sevilla. Campaña 2010. Analíticas. In Anuario Arqueológico de Andalucía 2002. II Actividades sistemáticas y puntuales. Informes y memorias. Consejería de Cultura, Junta de Andalucía, pp. 77–92.

Tabales Rodríguez, M.A., 2002. El Alcázar de Sevilla. Primeros estudios sobre estratigrafía y evolución constructiva, Sevilla.

Tabales Rodríguez, M.A., 2001a. El palacio islámico localizado bajo el patio de la Montería del Alcázar de Sevilla. In Anuario Arqueológico de Andalucía 1997. Sevilla, pp. 224–241.

Tabales Rodríguez, M.A., 2012. El subsuelo del Patio de Banderas entre los siglos IX a.C. y XII d.C. Apuntes del Alcázar de Sevilla, 13, pp.8–53.

Tabales Rodríguez, M.A., 2003. Investigaciones arqueológicas en el Patio de las Doncellas. Apuntes del Alcázar de Sevilla, 4, pp.7–25.

Tabales Rodríguez, M.A., 2006. Investigaciones arqueológicas en el Patio del León. Apuntes del Alcázar de Sevilla, 7, pp.6–39.

Tabales Rodríguez, M.A., 2000. Investigaciones arqueológicas en el Real Alcázar de Sevilla. Notas sobre evolución constructiva y espacial. Apuntes del Alcázar de Sevilla, 1, pp.12–45.

Tabales Rodríguez, M.A., 2010. La investigación arqueológica en edificios históricos. Metodología y experiencias. El Alcázar de Sevilla. In C. Martín Morales & E. de Vega García, eds. Arqueología aplicada al estudio e interpretación de edificios históricos. Últimas tendencias metodológicas. Ministerio de Cultura, Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación, pp. 159–178.

Tabales Rodríguez, M.A., 2001b. Las murallas del Alcázar de Sevilla. Investigaciones arqueológicas en los recintos islámicos. Apuntes del Alcázar de Sevilla, 2, pp.7–35.

Tabales Rodríguez, M.A., 2013. Origen y Alcázar islámico. Apuntes del Alcázar de Sevilla, 14, pp.94–107.

Valle, T. & Tabales Rodríguez, M.A., 1999. Los revocos murales. In M. A. Tabales Rodríguez, ed. Intervención Arqueológica en el Patio de la Montería del Real Alcázar de Sevilla. Tomo II. Memoria Científica 1997-1999. pp. 113–137.

## **Capítulo 2**

# **Caracterización material y estudio microestructural de morteros de revestimiento romanos (s. I a.C. – s. I d.C.) e islámicos (s XI – XII d.C.) del Patio de Banderas del Real Alcázar de Sevilla**

### **2.1. Introducción**

Los morteros han sido usados en muchas aplicaciones (revestimientos, relleno, uniones, etc.) desde los tiempos más remotos. De entre todos los materiales de construcción, el mortero de cal ha sido uno de los más ampliamente utilizados. El primer uso de la cal en construcción está documentado en el año 4000 a. C., cuando fue empleada para enlucir las pirámides de Egipto (Boynton 1966; Cowper 2000). Durante la época romana, la cal aérea experimentó un gran desarrollo. Aunque la construcción con morteros puzolánicos apareció por primera vez en Grecia, como lo muestra el revestimiento del depósito del sistema de abastecimiento de agua subterránea de Megara y el uso de tierra volcánica de Santorini altamente silíceo en el mortero de revestimiento del Erecteion de Atenas, (Furlan & Bissegger 1975; Tassios 2007; Elsen et al. 2012) los romanos fueron los que perfeccionaron y desarrollaron técnicas para un mejor procesado de este material (tanto en su forma aérea como hidráulica) y lo utilizaron ampliamente en diferentes tipos de construcción (Norman 1971). En los morteros puzolánicos, la adición de material reactivo, principalmente ceniza volcánica con gran cantidad de sílice, reacciona con la cal en presencia de humedad para dar lugar a la formación de compuestos (silicatos cálcicos hidratados) con propiedades cementantes que aportan resistencia e impermeabilidad al mortero (Gotti et al. 2008; Jackson et al. 2011).

El uso de los morteros de cal prevaleció hasta el siglo XIX cuando la invención del cemento Portland revolucionó el mundo de los materiales de construcción, desplazando completamente el uso de la cal en todo tipo de construcciones civiles (Estêvão et al. 2006). El cemento permitió la elaboración de una gran variedad de hormigones, y junto con los elementos metálicos revolucionaron el desarrollo de estructuras y tantos otros componentes de la construcción actual. Sin embargo, en el campo de los revestimientos, el uso de estos nuevos materiales en detrimento de la cal, no supuso una mejora sustancial con respecto a los revestimientos tradicionales a base de mortero de cal (Robador 1998).

En el pasado, intervenciones inadecuadas de los edificios históricos donde se usaron de forma sistemática soluciones modernas, fueron responsables de la desaparición de los revestimientos y acabados originales, y crearon nuevos problemas de incompatibilidad funcional debido a las diferencias en las propiedades físicas y mecánicas (resistencia, porosidad, permeabilidad, color, etc.) y en la composición química entre los materiales originales y los de intervención. De esta forma, el estudio detallado de los morteros antiguos se presenta como un hecho de suma importancia tanto para entender su tecnología de fabricación, como para la identificación de posibles intervenciones y para garantizar la conservación de los monumentos. El diseño de nuevos materiales de restauración compatibles desde un punto de vista funcional y estético, requiere de un detallado conocimiento de los materiales de construcción originales (Gotti et al. 2008; Duran et al. 2008; Goldsworthy & Zhu 2009; Sánchez-Moral et al. 2010).

Las investigaciones realizadas sobre los morteros históricos se ha centrado tradicionalmente en la caracterización e identificación de sus componentes mediante sofisticadas técnicas de análisis, que ofrecen datos rigurosos sobre los minerales y compuestos químicos presentes en los mismos (Fermo et al. 2009; Jackson et al. 2011). Sin embargo, la caracterización química y mineralógica no es suficiente para adquirir el conocimiento necesario para tomar decisiones importantes, siendo indispensable tener información complementaria sobre las características físicas y mecánicas del mortero. El estudio de estas propiedades está más limitado debido a que las muestras que pueden ser extraídas de los edificios históricos usualmente son pequeñas, irregulares y a veces con baja cohesión, haciendo que la aplicación directa de los métodos estandarizados existentes rara vez sea posible. Por este motivo, el desarrollo de alternativas no estandarizadas fiables para muestras de pequeño tamaño ha captado la atención de los ingenieros de materiales en los últimos años. De forma escasa en la bibliografía se pueden encontrar nuevos métodos para el análisis de estas propiedades, así como adaptaciones de métodos estandarizados (Drdácký 2007; Magalhães & Veiga 2009).

La calidad de los morteros romanos puede atribuirse principalmente a la cuidada selección de las materias primas y a la adecuada combinación de sus componentes. Estudios recientes llevados a cabo sobre pinturas murales romanas han demostrado que en la mayoría de los casos, los morteros que servían de soporte a esas pinturas fueron creados de acuerdo a las recetas de producción recomendadas por los autores clásicos (Millán Sañudo 2011). Vitrubio remarcaba en su tratado de arquitectura que antes de aplicar la capa de color final, se debía hacer un recubrimiento robusto en la pared. Este soporte debería estar compuesto por siete capas de mortero, con la más externa formada por cal como aglutinante junto con polvo de mármol como agregado (marmorino) (Vitruvius 1999). La presencia de marmorino se ha identificado en pinturas murales romanas de Carmona, localidad próxima a Sevilla (Espinosa Gaitan & Villegas Sanchez 2000). La preparación de los soportes se volvió cada vez menos compleja a medida que avanzaba el periodo de dominación romana. Desde las pinturas murales romanas localizadas en excavaciones arqueológicas de lo que fue la antigua Corintio (capital romana de Grecia, destruida parcialmente por los romanos en el siglo 146 a.C. y reconstruida como ciudad romana en el año 44 d.C. por el emperador Julio César), se observa un claro deterioro en la calidad de la fabricación de los morteros en un periodo de cinco siglos (Gadbery 1993; Meggiolaro et al. 1997; Siddall 2006). Además, las prácticas provinciales, en las que no se empleaba ni este número de capas ni el espesor aconsejado, se quedaron lejos de alcanzar el perfeccionismo del arte metropolitano. Investigaciones realizadas sobre pintura mural hispano-romana han revelado un número medio de capas de preparación reducido generalmente a tres (Abad Casal 1982; Guiral Pelegrín & San Nicolás Pedraz 1998).

La admiración, emulación y continuación del arte clásico romano se puede reconocer en las expresiones artísticas creadas durante el Califato Omeya (Kühnel 1945; Kühnel 1965). En la zona del Mediterráneo y el sudeste de Asia, las basílicas paleocristianas fueron utilizadas para la construcción de mezquitas (primera manifestación del arte islámico) mediante una simple reorientación de los nuevos edificios hacia la Meca. Aunque la implementación de una nueva religión requiere un cambio en el espacio arquitectónico, las técnicas tradicionales de pintura mural se mantienen en uso (Ettinghausen & Grabar 1987). Así, emulando las técnicas romanas, los árabes añadían varias capas de mortero de cal y arena como agregado sobre los muros de tapial, adobe, ladrillo o piedra para protegerlos. De forma similar a la técnica parietal romana, los morteros sufrieron un claro deterioro en la calidad y espesor de sus capas durante los siglos de dominio islámico. Durante el periodo en que parte de la Península Ibérica estaba bajo dominio islámico (al-Andalus; 711 - 1492 d.C.) el espesor y el número de capas de mortero halladas en el yacimiento arqueológico de Madinat al-Zahra (ciudad palatina situada a pocos kilómetros de Córdoba, fundada por Abd al-Rahman III en el año 936 poco después de la proclamación del Califato Omeya de al-Andalus) son mayores que las encontradas en las construcciones de la dinastía nazarí de Granada (entre 1234 y 1492 d.C. los sultanes nazaríes gobernaron el último



estado islámico de la Península Ibérica rindiendo tributo a los reyes castellanos) (Orihuela Uzal 1995; Bosworth 1996; Rallo Gruss 2003).

## **2.2. Objetivos**

En Sevilla, durante la excavación arqueológica que tuvo lugar en el Patio de Banderas del Real Alcázar entre los años 2009 y 2010, se encontraron restos de pintura mural que decoraron edificios romanos entre los siglos I a.C. y I d.C., así como elementos arquitectónicos y pintura decorativa islámicas datadas entre los siglos XI y XII d.C.

El objetivo principal de esta investigación es la realización de un detallado estudio de carácter material y microestructural de las diferentes capas de mortero que constituyen el soporte de las pinturas murales romanas e islámicas halladas en esta excavación arqueológica del Patio de Banderas, que proporcione a los arqueólogos, arquitectos e historiadores del arte información precisa sobre las técnicas y materiales empleados en la creación del trabajo, así como a los conservadores y restauradores unas directrices sobre los materiales necesarios para su restauración y/o conservación. Asimismo se realizará un estudio comparativo entre las muestras de los diferentes periodos para identificar los posibles cambios composicionales, o evolución experimentada en las técnicas de ejecución empleadas por estas dos civilizaciones.

## **2.3. Excavación arqueológica del Patio de Banderas del Real Alcázar de Sevilla**

El Patio de Banderas es hoy una plaza abierta a la ciudad conformada a lo largo de los siglos como fruto de diversas operaciones de demolición y acondicionamiento del sector central del primer alcázar islámico (Tabales Rodríguez 2012). En la actualidad, el Patio de Banderas ocupa una extensión de 3228 m<sup>2</sup>, de los cuales, 675 corresponden a la plaza pavimentada con albero que centra el espacio. El resto es vía pública o acerado con arboleda de naranjos (**figura 2.1**). El estudio de su subsuelo se plantea como un tema de máximo interés científico para la detección de las primeras actividades destinadas a la construcción del primer alcázar, así como para la comprensión del proceso de transformación urbana en su punto más meridional, donde confluyeron tradicionalmente los cauces del arroyo Tagarete y del río Guadalquivir (Tabales Rodríguez 2012)

Las muestras estudiadas en esta tesis doctoral pertenecen a distintos restos de estucos y morteros romanos e islámicos encontrados durante la excavación arqueológica realizada en varios sectores del Patio de Banderas durante los años 2009 y 2010, y que se enmarca dentro de la primera fase del Proyecto General de Investigación: “*Análisis Arqueológico del Alcázar de Sevilla II*”, destinado a la investigación del sector primitivo del Alcázar a través de la excavación del Patio de Banderas, para su posterior protección y puesta en valor.

En esta primera fase se llevó a cabo la excavación del sector central pavimentado con albero, extendiéndose en un área de 115 m<sup>2</sup> (SE XVI) y alcanzando una profundidad de 5 metros bajo la superficie actual. Paralelamente, se realizaron trabajos de limpieza, desescombro y reactivación de la excavación de los niveles inconclusos de los sectores XIV (97,90 m<sup>2</sup>) y XV (99,85 m<sup>2</sup>) intervenidos de forma puntual en el año 2009 como fase previa al proyecto. Esta excavación tuvo carácter estratigráfico y en área permitiéndose una mejor identificación de estructuras, niveles y materiales, dando como resultado una secuencia de transformación urbana desde el siglo IX a. C. (Primera Edad del Hierro) hasta nuestros días (Tabales Rodríguez 2010).









**Figura 2.1.** Localización del Patio de Banderas en el entorno urbano.

El comportamiento estratigráfico del primitivo recinto del Alcázar revela una transformación espectacular en lo formal, topográfico y material plenamente justificada dados los diferentes avatares políticos, socioeconómicos e incluso medioambientales que se irían sucediendo a lo largo de los siglos (Tabales Rodríguez 2010). Se describe a continuación las distintas fases arqueológicas identificadas (**tabla 2.1**).

#### Prehistoria y primera ocupación (Neolítico - Edad del Cobre y siglos IX - VII a.C.)

El hallazgo en la excavación arqueológica del Patio de Banderas de restos asignables, una al Neolítico y otra a la Edad del Cobre (Tabales Rodríguez 2012), sugiere la presencia de asentamientos en estos periodos en la comarca de la paleodesembocadura del Guadalquivir, un final de río que en estos momentos de hallaba entre Coria del Río y Sevilla como lo han demostrado múltiples estudios geomorfológicos (Menanteau 1982; Arteaga et al. 1995; Borja & Barral 2005; Barral 2009). No obstante, la primera ocupación estable de Sevilla correspondiente a la fundación de la ciudad, data de época tartésica a comienzos del primer milenio a.C.

<b>Etapa *</b>	<b>Cronología</b>	<b>Función</b>
Hierro	IX – VII a.C.	Fosas
Republicana I	 Circa 100 a.C.	Vivienda
Republicana II	 60 – 30 a.C.	Edificio republicano <i>opus quadratum</i> ( <i>horreus</i> )
Imperial	 ss. I - II d.C.	Elevación cotas y pequeñas reformas Edificio <i>opus testacium</i> y <i>tegulae</i>
Tardo-antigua	 s. V - Finales s. VI d.C.	Edificio uso religioso
Visigoda	 s. VII d.C.	Edificio de los estribos
Islámica II	 ss. XI – XII d.C.	Urbanización islámica

**Tabla 2.1.** Secuencia de transformación urbana a lo largo de los siglos identificada en el Patio de Banderas.

\* Cada color está asociado a la reconstrucción volumétrica y en planta (detalles de plano que veremos más adelante) del urbanismo en los diferentes periodos históricos.

En la zona del Patio de Banderas correspondiente a ésta época, se han hallado diversas estructuras excavadas en la terraza terciaria del Guadalquivir. Se trata en todos los casos de unidades estratigráficas negativas en forma de hoyos con planta de tendencia oval y contorno irregular (**figura 2.2.a-b**), que aparecen colmatadas con estratos producto de las actividades humanas realizadas dentro de estas oquedades: capas grisáceas con ceniza, restos de cerámica, carbón y fragmentos óseos quemados (Tabales Rodríguez 2010).

Investigaciones indican que estas estructuras podrían corresponder a hogares o fosas de cocina al aire libre, así como a basureros a las afueras de las viviendas utilizados por la comunidad que fundó la ciudad y que la habitó en la primera Edad del Hierro (IX – VII a.C.) (Beltran et al. 2007; Tabales Rodríguez 2012).



**Figura 2.2.a.** SE XIV. Campaña 2009. Vista general de los niveles naturales (coluvión) y por tanto, agotamiento del registro arqueológico.



**Figura 2.2.b.** SE XIV B. Detalle de la fosa lenticular de la Edad del Hierro excavada en el nivel natural. Se observan restos de ceniza.

### Inicios del urbanismo romano. Fase Republicana I (circa 100 a.C.)

Los restos identificados para esta etapa se concentran en la mitad septentrional del espacio excavado (**figura 2.3**), y corresponden a los restos de una única vivienda que dispondría de muros con zócalos de mampostería, un patio porticado, alzados de adobe con enlucidos de mortero de cal y pavimentos de *opus signinum*<sup>†</sup> de árido grueso. La cronología defendida para estos elementos la marcan los materiales localizados en el interior de los rellenos de colmatación y anulación de las estructuras en cuestión que rondan el tránsito entre los siglos II y I a.C (**figura 2.4.a-b**) (Tabales Rodríguez 2012).

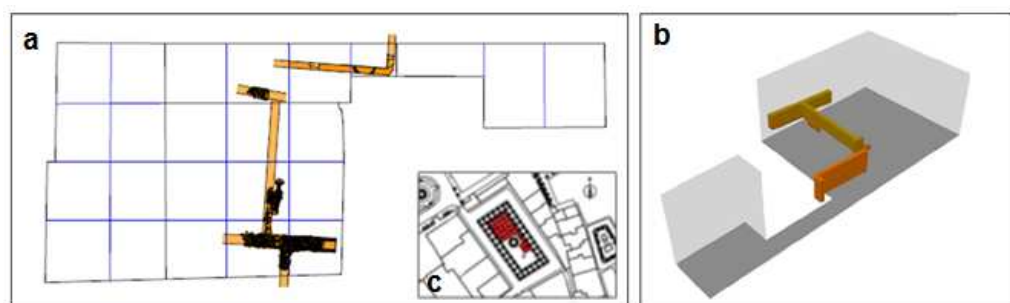
Con estos hallazgos se recupera una serie de elementos, tanto estructurales como topográficos y cronológicos, que aumentan el conocimiento existente hasta el momento de la antigua Híspalis para este periodo concreto. Así, la Sevilla del siglo II a.C, presenta un urbanismo correspondiente a una ciudad de carácter principalmente

<sup>†</sup> *Opus*: denominación dada a las distintas maneras de disponer los materiales en un muro o superficie, originariamente en la arquitectura romana, y, por extensión, en el mundo antiguo. Aparejo (Paniagua 1996).

*Opus signinum*: pavimento hecho a base de polvo de ladrillo y argamasa, de forma que organiza una superficie fina e impermeable, y en la que se pueden incrustar algunos fragmentos de mármol o teselas de colores antes de que fragüe. Usado generalmente en patios, terrazas, etc. (Paniagua 1996).



ibérico pero que comienza a entrar en el proceso de romanización. Esta dicotomía queda perfectamente representada en los restos ubicados en el Patio de Banderas: pavimentos contruidos mediante un *opus signinum* de excelente calidad (muy del gusto romano) asociados a las estructuras de mampostería y adobe que caracteriza las construcciones indígenas en la zona (Tabales Rodríguez 2010).



**Figura 2.3.** Desarrollo en planta (a) y reconstrucción volumétrica (b) de la fase Republicana I. Circa 100 a.C. (c) Área excavada del Patio de Banderas año 2010.



**Figura 2.4.a.** Campaña 2009. SE XV C-D. Muros de adobes de la primera ocupación del sector meridional de Híspalis.

**Figura 2.4.b.** Campaña 2010. SE XVI. Muros de mampostería y suelos de *opus signinum* republicanos.

### Fase Republicana II (60 - 30 a.C)

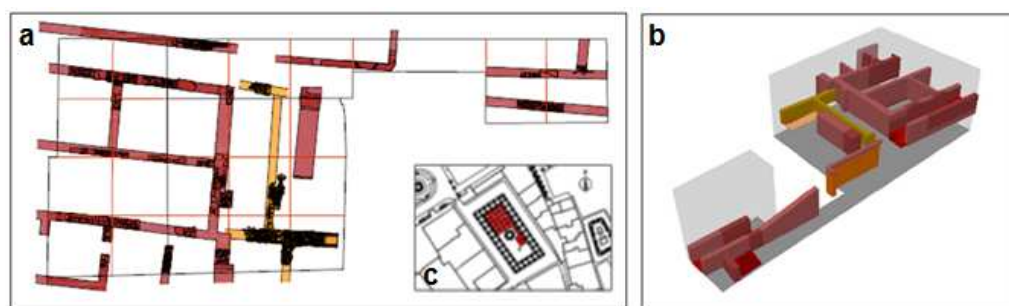
El más importante de los edificios excavados es el levantado mediante la técnica del *opus africanum*‡ en las décadas centrales del siglo I a.C (**figura 2.5**). Se trata de un inmueble relativamente bien conservado formado por dos sectores en torno a un patio

‡ *Opus africanum*: técnica de aparejos utilizada comúnmente en el Norte de África, de ahí su nombre. De origen Cartaginés, su difusión abarcó todo el Imperio Romano. Esta técnica consiste en la alternancia de sillares, por un lado, que pueden disponerse en vertical como en horizontal, y por otro, el relleno hecho a base de ladrillos más pequeños que van rellenando los huecos y uniando las estructuras.

o sótano central. En este espacio central se disponen cuatro grandes pilares pétreos en *opus quadratum*§ dispuestos irregularmente en su interior (**figura 2.6.a-b**). Su misión se desconoce pero por su espesor y altura (1,20 x 2,00 mts) pudieron haberse utilizados como soporte de una estructura superior. El sector norte estaría formado por tres naves yuxtapuestas que darían al espacio central, mientras que en el sector Sur al menos dos estancias harían lo propio. En esta zona, una galería porticada se anticipa a la fachada cobijando el paso a las habitaciones. Para su construcción fueron eliminadas la mayor parte de las estructuras previas, aunque se mantuvo parte del edificio de adobe que pasa a formar parte de un nuevo pasaje (Tabales Rodríguez 2012).

La funcionalidad del edificio aún no se puede definir con certeza ya que los materiales hallados en su interior no muestran una tendencia clara. No obstante, tanto su localización en una zona cercana al puerto de la ciudad, como sus estructuras de naves alargadas y anchas hace pensar en algún tipo de edificio relacionado con las labores administrativas o comerciales del propio puerto. Tal vez un gran *horreus* destinado al contenido de mercancías, posiblemente grano, a juzgar por el tipo de suelo y sistema de aireación definido por la existencia del semisótano en planta baja (Tabales Rodríguez 2010; Tabales Rodríguez 2012). En cualquier caso su funcionalidad pública parece quedar fuera de toda duda a juzgar por el relieve fálico protector esculpido en uno de sus accesos (Tabales Rodríguez 2013).

El interior de las estancias estuvo revocado con estucos policromados que aunque no *in situ* sí han sido localizados abundantemente en los rellenos de amortización (Tabales Rodríguez 2012).



**Figura 2.5.** Desarrollo en planta (a) y reconstrucción volumétrica (b) de la fase Republicano II. Años 60 – 30 a.C. (c) Área excavada del Patio de Banderas año 2010.

§ *Opus quadratum*: sistemas constructivo a base de bloques de piedra de forma paralelepípeda, dipuestos en hiladas regulares en un paramento isodómico (paramento regular) o pseudoisodómico. Usado en Grecia y en Roma a partir de la época de los reyes, sobre todo en el área etrusca; en época republicana se usaron materiales pobres como el tufo (roca volcánica) y el peperino (roca volcánica blanda) (Paniagua 1996).



**Figura 2.6.a.** Campaña 2010. SE XIV F/ XVI B. Muro de *opus africanum* sobre el terreno natural de la terraza.



**Figura 2.6.b.** Campaña 2010. SE XVI H. Jamba de muro de *opus quadratum* colocado a soga y tizón.

### Reformas de época imperial (siglos I-II d.C.)

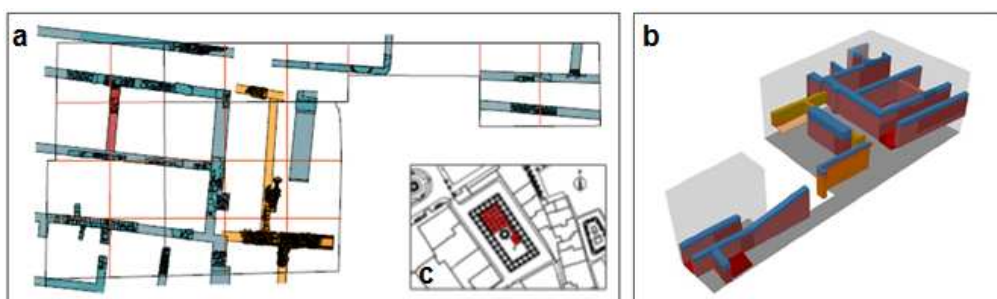
El urbanismo tardo republicano perdurará algo más de un siglo sin apenas alteraciones a excepción de algunos cambios de cota y reparaciones menores fechadas durante el cambio de Era (15 a.C. - 20 d.C.) (Tabales Rodríguez 2012). Se elevan levemente las cotas pero se mantienen los usos y la distribución urbana del sector implanta en el periodo anterior.

Será en época flavia (60 - 90 d.C.) cuando se lleven a cabo nuevas reformas de mayor intensidad que en el caso anterior encaminadas a la reparación y reestructuración de los antiguos espacios (**figura 2.7**). Así, sobre los muros de *opus africanum* se observan claras reformas y retoques consistentes en el recrecimiento y sustitución de algunas de las alineaciones utilizando un sistema constructivo diferente (*opus testaceum*\*\* y *tegulae*) (**Figura 2.8**) (Tabales Rodríguez 2010).

En esta etapa también se documenta una clara elevación del terreno, consecuencia posible del abandono de ciertas estancias del edificio republicano que deberían hallarse en una planta sótano, y la colocación de una conducción hidráulica que corre paralela al muro oriental del espacio de paso entre edificios (**figura 2.9**) (Tabales Rodríguez 2010).

---

\*\* *Opus testaceum* = *opus latericium*: el formado a base de ladrillos cocidos o fragmentos de ladrillos y tejas cocidas, y *opus caementicius*. Aparece a mediados del s. I a.C., pero se extiende a comienzos del s. I de nuestra era, siendo con Tiberio cuando se emplea comúnmente, convirtiéndose en uno de los sistemas constructivos característicos de la Roma imperial (Paniagua 1996).



**Figura 2.7.** Desarrollo en planta (a) y reconstrucción volumétrica (b) de la fase Imperial, época flavia, años 60 – 90 d.C. (c) Área excavada del Patio de Banderas año 2010.



**Figura 2.8.** Campaña 2010. SE XVI A. Muro de *tegulae* sobre base de mampostería fruto de las reformas en la nave occidental del edificio republicano.

No se han conservado revestimientos *in situ* pero sí una gran cantidad de fragmentos polícromos en los niveles imperiales que describen para el momento tardo republicano



y primeros momentos imperiales unos interiores decorados profusamente con enlucido de buena calidad (Tabales Rodríguez 2010; Tabales Rodríguez 2012)

Las unidades estratigráficas 1678 y 1683 (donde se localizan los fragmentos de revestimiento romano que se han analizado en este trabajo) fueron empleadas en esta época como relleno de amortización para modificar el edificio republicano y remodelar los antiguos espacios.

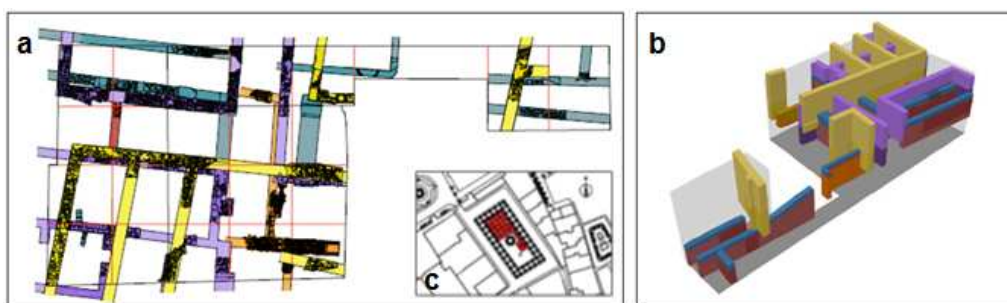


**Figura 2.9.** Campaña 2010. SE XIV D. Cloaca y fachada del edificio romano

#### Construcciones tardo-antiguas y visigodas (siglos V - VII d.C.)

El urbanismo republicano, a pesar de sus transformaciones, cambios de cota y alteraciones funcionales, permaneció durante seiscientos años hasta la segunda mitad del siglo V, momento en el que los nuevos principios arquitectónicos derivados de la implantación del cristianismo propiciaron una reorganización del sector (Tabales Rodríguez 2012).

A finales del siglo V d.C. es cuando parece producirse una anulación total de todas las estructuras descritas hasta ahora, dando lugar al cambio más radical al que asistimos en el sector estudiado (**figura 2.10**). Sobre las ruinas de época imperial, se construyó entonces un edificio de grandes dimensiones vinculado probablemente a un complejo religioso. No se han identificado reutilizaciones de las estructuras previas, conservándose únicamente su orientación en la estructura del nuevo edificio (Tabales Rodríguez 2012).



**Figura 2.10.** Desarrollo en planta (a) y reconstrucción volumétrica (b) de la fase tardo-antigua. Siglo V d.C. – Final siglo VI d.C. (c) Área excavada del Patio de Banderas año 2010.

Se ha corroborado la planta de una edificación dispuesta alrededor de un gran patio central rodeado por una galería que da acceso a estancias de amplias dimensiones (Tabales Rodríguez 2012). La edificación asociada a esta etapa queda representada por una serie de alineaciones de muros que conforman varias estancias, unas con orientación norte-sur y otras con orientación este-oeste, y por la existencia de algunos restos de pavimentos (figura 2.11) (Tabales Rodríguez 2010).



**Figura 2.11.** Campaña 2010. SE XVI. Vista general del pavimento de losas cerámicas anulando las edificaciones previas.

Este edificio tardo-antiguo perduró hasta el segundo tercio del siglo VI. En este periodo se documenta el abandono de la edificación anterior, justificado, entre otros, por la aparición de un ladrillo sellado con el crismón del obispo Marciano (figura

**2.12).** Este ladrillo aparece cubriendo un orificio practicado en la tierra, en el que se halló un pequeño conjunto de monedas ocultas de forma consciente (Tabales Rodríguez 2010).

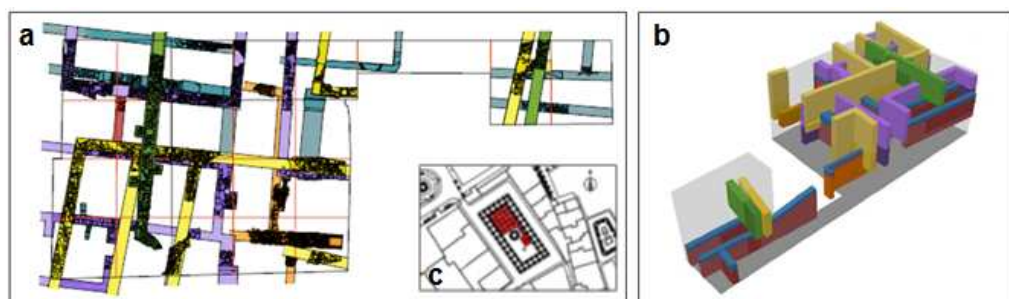
Este descubrimiento proyecta la imagen de una zona no habitada que la convertía en un lugar ideal para la ocultación de las monedas que quedaron marcadas por la colocación un ladrillo con el sello episcopal (Tabales Rodríguez 2010).



**Figura 2.12.** Campaña 2009. SE XIV. Crismón de “Marciano” que protegía el tesorillo de monedas.

En el siglo VII d.C., ya en época visigoda, se levantó sobre las ruinas del edificio tardo-antiguo un nuevo inmueble muy diferente en su orientación y en la técnica constructiva empleada. No se reutiliza nada de las estructuras previas que quedan totalmente inutilizadas por la nueva construcción (**figura 2.13**) (Tabales Rodríguez 2010)

Los restos de la nueva fábrica encontrados en las excavaciones, entre los que merece la pena destacar un muro con restos de estribos†† de ladrillo, perfilan una edificación de gran entidad rodeada al exterior por contrafuertes que se desarrollaría a lo ancho y largo de la superficie del Patio de Banderas trascendiendo todos sus límites (**figura 2.14.a-b**) (Tabales Rodríguez 2010; Tabales Rodríguez 2012).



**Figura 2.13.** Desarrollo en planta (a) y reconstrucción volumétrica (b) de la fase visigoda. Siglo VII d.C. (c) Área excavada del Patio de Banderas año 2010.



**Figura 2.14.a.** Campaña 2009. SE XIV F. Muro de ladrillos dirección E-O (1648) con pilares adosados a él (1649, 1617 y 1650).



**Figura 2.14.b.** Campaña 2010. SE XVI F. Detalle de la cimentación visigoda del muro 1648 y del estribo 1650.

Esta edificación visigoda permaneció, no se sabe si abandonada o no, cuanto menos hasta mediados del siglo XI, cuando se levantó sobre sus ruinas un barrio con carácter previo a la construcción del Alcázar primitivo (Tabales Rodríguez 2012).

### Urbanismo islámico. Organización y reformas (siglos XI - XII)

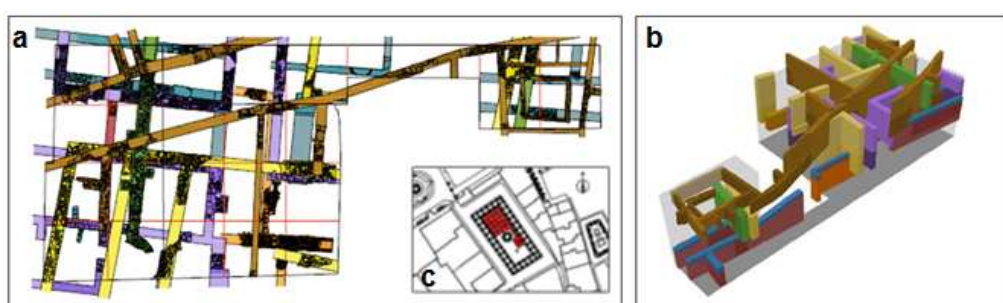
Durante los primeros siglos de presencia musulmana a penas se constatan alteraciones a gran escala del urbanismo previo. De esta forma, no es hasta el siglo XI (cuatro

†† Estribo: cada uno de los muros de sección importante, dispuestos en los extremos del arco o bóveda con objeto de contrarrestar su empuje (Álvarez González et al. 2006).



siglos después de la ocupación árabe) cuando comienzan a identificarse construcciones que amortizan la función religiosa anterior, para dar lugar a nuevas funciones vinculadas a la ciudad islamizada (Tabales Rodríguez 2010).

Los restos encontrados en el Patio de Banderas han sacado a la luz 500 m<sup>2</sup> de urbanismo islámico aparentemente previo a la construcción del primer recinto del Alcázar (**figura 2.15**). Situado extramuros en pleno siglo XI, el arrabal se distribuía a lo largo de una vasta extensión que comprende un área hoy ocupada por la Catedral y Archivo de Indias hasta el Jardín Inglés del Alcázar, y que se mantendría hasta bien entrado el siglo XII para desaparecer durante el proceso de transformación del sector sur de la ciudad islámica durante el califato almohade (Tabales Rodríguez 2012).



**Figura 2.15.** Desarrollo en planta (a) y reconstrucción volumétrica (b) del periodo islámico. Mediados s. XI – Finales s. XII. (c) Área excavada del Patio de Banderas año 2010.

Las estructuras islámicas halladas en la excavación corresponden a edificaciones pertenecientes a una manzana con medianeras que marcan la distribución de calles perimetrales, una principal con dirección girada en relación a los muros tardíos con una anchura total de 3,50 metros (**figura 2.16**).

En relación a la distribución espacial y delimitación de viviendas, se conserva completa la planta de dos unidades domésticas y la del patio de una tercera, todas ellas organizadas en torno a patios con parterre rehundido rodeado de andenes perimetrales, canales de riego y varias estancias dispuestas alrededor del patio. En al menos una de ellas se ha identificado la presencia de un zócalo ornamental con lacería roja sobre fondo blanco. La configuración de las viviendas hace pensar en unos habitantes pertenecientes a un grupo social relacionado con laboras artesanales-industriales, ya que si bien las viviendas no son del todo humildes, no tienen unas dimensiones tan amplias como para considerarlas de alto rango (Tabales Rodríguez 2012).

Este arrabal fue eliminado gradualmente a medida que avanzaban las obras del nuevo Alcázar y de la mezquita. Así a finales siglo XII, inicio de siglo XIII se identifican los

rellenos generales de nivelación y anulación de sus estructuras (Tabales Rodríguez 2010).



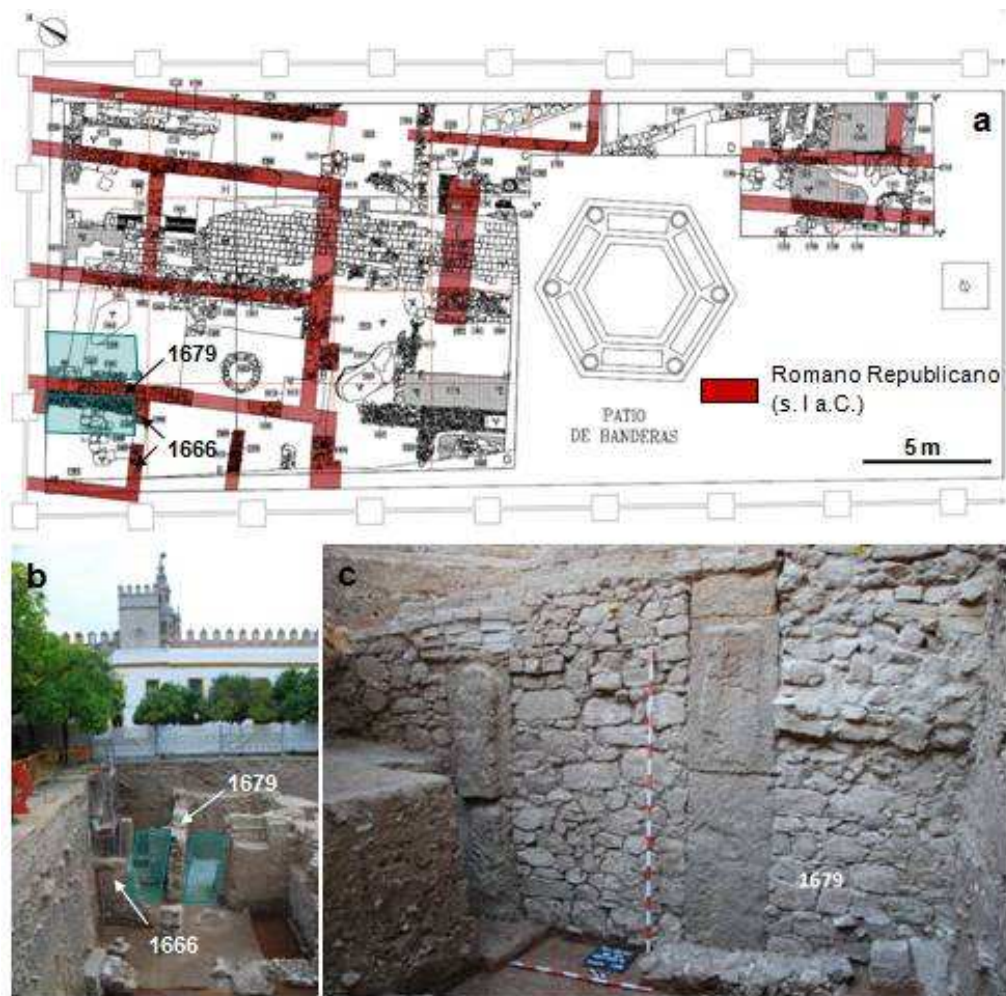
**Figura 1.16.** Campaña 2010. SE XVI F. Muro 1617 desde la calle. Se observa el cambio de orientación respecto a los edificios previos, mantenidos desde el s. I a.C hasta el s. XI.

## **2.4. Materiales y métodos**

### **2.4.1. Materiales**

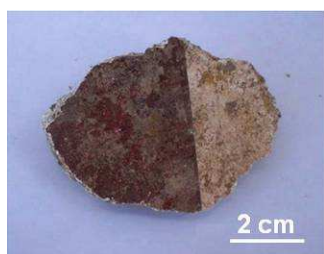
Todas las transformaciones urbanísticas experimentadas en el recinto primitivo del Alcázar a lo largo de los siglos están documentadas. Durante las excavaciones de los distintos estratos se recuperaron cantidades importantes de materiales cerámicos, monedas y restos de fábricas de construcción pertenecientes a los distintos periodos identificados. Parte de los objetivos del Proyecto General de Investigación: “*Análisis Arqueológico del Alcázar de Sevilla II*” incluye el estudio y caracterización de todos estos materiales. El primer capítulo de esta tesis doctoral constituye parte de este estudio, centrado en la caracterización material y microestructural de una serie de muestras correspondientes a estucos y morteros de época romana e islámica recuperados de esta excavación arqueológica.

Los fragmentos de morteros y enlucidos romanos de colores rojo, negro, blanco, amarillo y verde (**tabla 2.2**) se localizaron formando parte de las U.E. 1678 y 1683. Ambas unidades pertenecen al sondeo estratigráfico XIV pero situadas en diferentes sectores; sector A para la primera, y sector B para la segunda, y se interpretan como relleno de anulación de la estructura formada por los muros 1679 y 1666 para el caso de la U.E. 1678, y como relleno de anulación de la cara oriental del muro 1679 para la U.E. 1683 (**figura 2.17**). El muro 1679 presenta restos de enfoscado basto de cal tanto en su cara occidental como en la oriental, mientras que el muro 1666 no presenta enlucido en ninguna de sus caras.

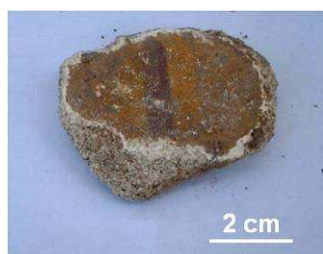


**Figura 2.17.** (a) Plano en planta de la excavación arqueológica correspondiente al periodo romano republicano del siglo I a.C. La zona de muestra de los morteros y estucos está marcada en verde. (b) Vista general del edificio republicano durante los trabajos de excavación. (c) Muro 1679 perteneciente al edificio republicano donde los morteros y estucos romanos estaban localizados originalmente.

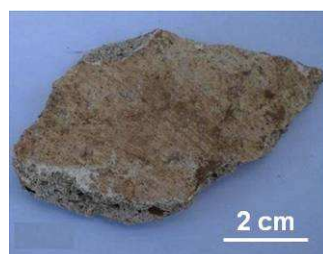




**R1**  
UE 1678  
*SE XIV - A*



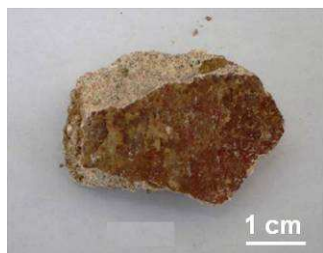
**R2**  
UE 1678  
*SE XIV - A*



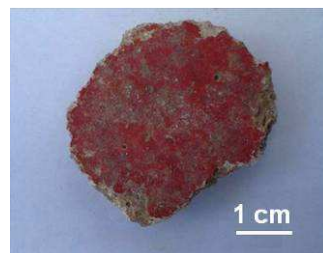
**R3**  
UE 1678  
*SE XIV - A*



**R4**  
UE 1678  
*SE XIV - A*



**R5**  
UE 1678  
*SE XIV - A*



**R10**  
UE 1683  
*SE XIV - B*



**R11**  
UE 1683  
*SE XIV - B*



**R12**  
UE 1683  
*SE XIV - B*



**R14**  
UE 1683  
*SE XIV - B*



**R15**  
UE 1683  
*SE XIV - B*



**R16**  
UE 1683  
*SE XIV - B*

**Tabla 2.2.** Muestras de pintura mural romana de la excavación arqueológica del Patio de Banderas (siglo I a.C. - siglo I d.C.)



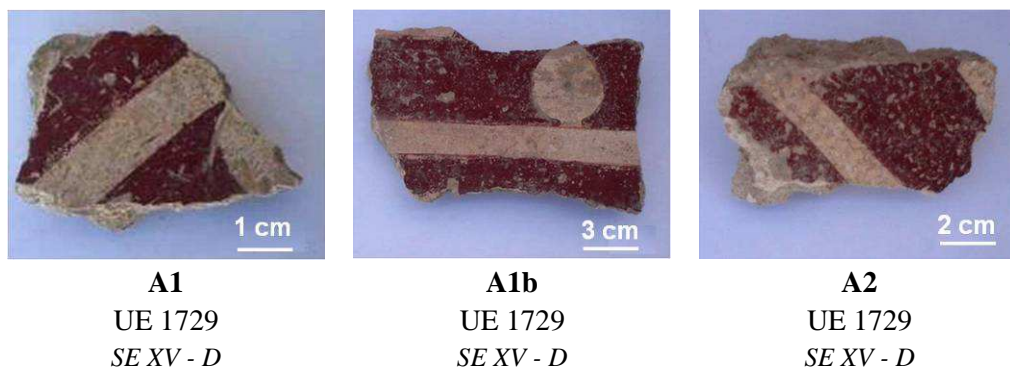
Estas amortizaciones fueron consecuencia de las reformas llevadas a cabo en el edificio republicano durante la etapa Imperial II (60 - 90 d.C) con el objetivo de reparar y reestructurar los antiguos espacios.

Aunque las U.E. está datada en periodos distintos - la U.E. 1678 corresponde al periodo Romano altoimperial (siglos I – II d.C), la de la U.E. 1683 se sitúa en el periodo Romano republicano (siglos I a.C – I d.C) - los fragmentos de revestimiento localizados en cada una de ellas, proceden de los muros republicanos construidos en el 60-30 a.C y reformados en el 15-20 d.C, por lo que se piensa que estos revestimientos son del cambio de Era (siglo I a.C – siglo I d.C).

En cuanto a las muestras islámicas, éstas se localizaron formando parte de la U.E. 1729. Esta unidad se sitúa en el sondeo estratigráfico XV, sector D, y se interpreta como relleno de anulación de las estructuras U.E. 1722 y 1723 (muros) donde se observan restos de enlucido (zonas blancas) en sus caras internas.

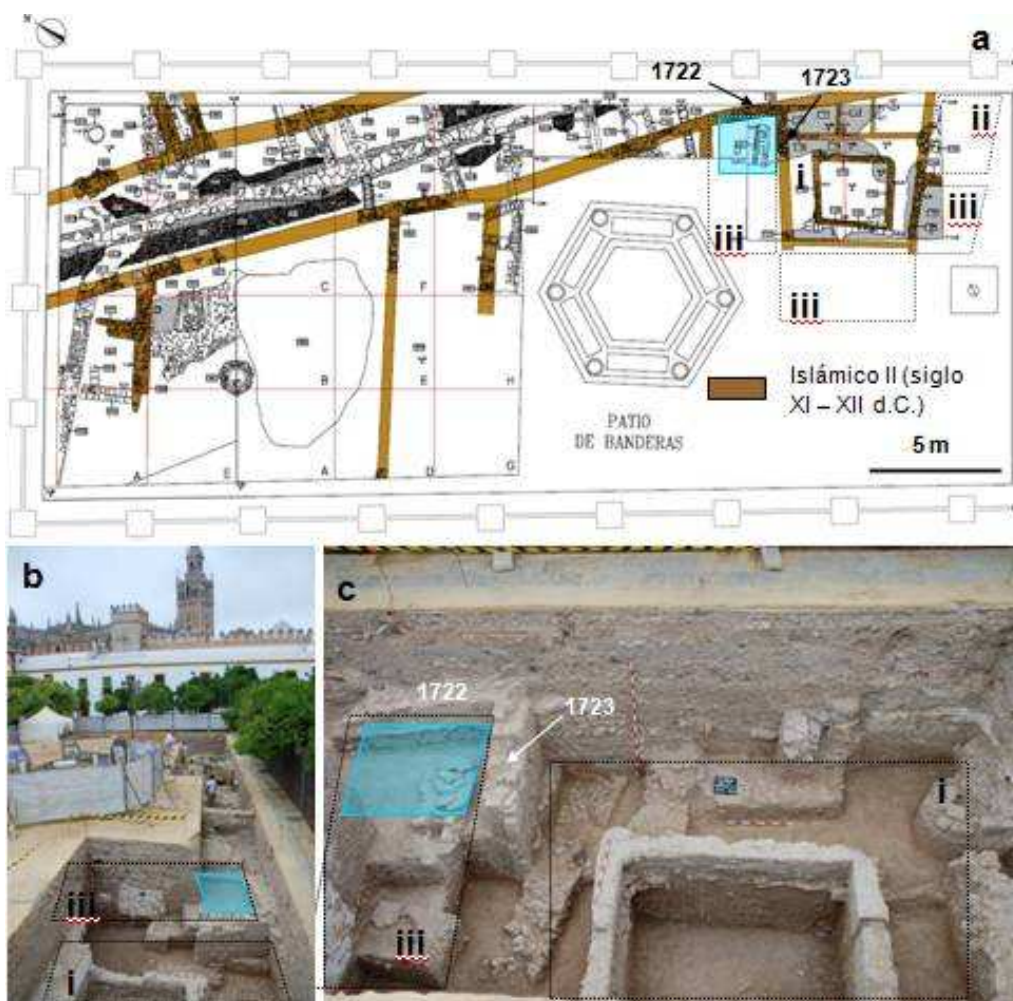
El muro U.E. 1722 conforma parte de la fachada occidental que da a la calle de uno de los edificios islámicos (orientación N-S) y fijado a él se ha conservado in situ un pequeño fragmento. El muro U.E. 1723 situado al oeste de esa misma calle, tiene orientación E-O y junto con el anterior forma un ángulo que delimita una de las estancias del edificio, al mismo tiempo que marca el frente norte del patio ajardinado de la vivienda situada en el sector meridional del Patio de Banderas (**figura 2.18**).

De todos los fragmentos encontrados (**figura 2.19**), por su homogeneidad, en este trabajo se han analizado solo tres de ellos que se presentan en la **tabla 2.3**.



**Tabla 2.3.** Muestras de pintura mural islámica de la excavación arqueológica del Patio de Banderas (siglos XI - XII d.C)

En total se ha estudiado once fragmentos romanos de época romana y tres del periodo islámico.



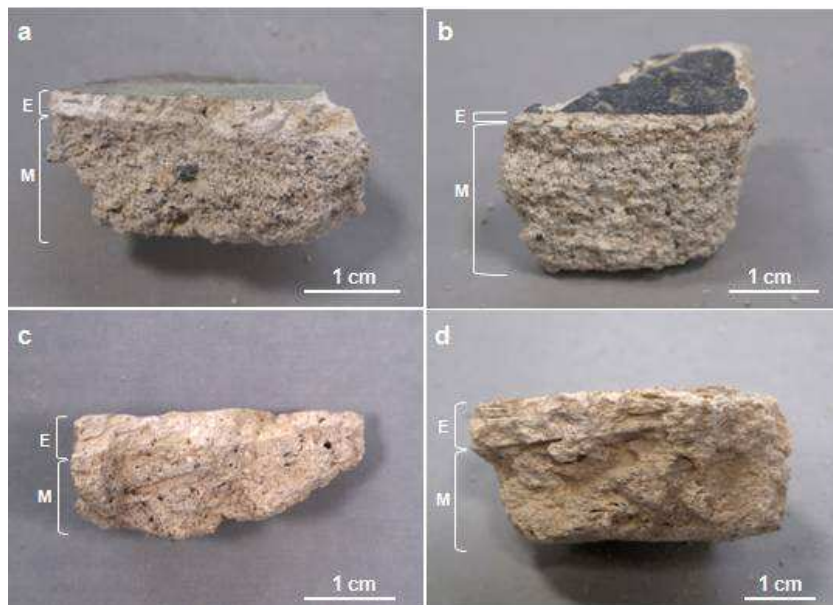
**Figura 2.18.** (a) Plano en planta de la excavación arqueológica del Patio de Banderas correspondiente al periodo Islámico II (siglo XI - XII d.C.): edificios islámicos, una calle y un complejo domestico formado por un jardín (I), una cocina (II) y tres habitaciones. La zona de extracción de las muestras está marcada en azul. (b) Vista general del suburbio islámico durante los trabajos de excavación. (c) Detalle de parte del complejo doméstico localizado en la parte meridional del suburbio donde los fragmentos fueron localizados.

El tamaño y grosor de los revestimientos analizados es variable (dimensiones entre 2,6 x 1,8 cm. y 13,8 x 8,9 cm.). Visualmente se identificaron en todos ellos dos capas. Una capa interna, que hemos llamado mortero (“M”), empleada para cubrir la pared de sillares y nivelar la superficie, y sobre ésta, otra más externa que incluye la capa cromática y que hemos llamado más específicamente estuco (“E”) (figura 2.20). En todas las muestras romanas (“R”) la capa de estuco tenía un grosor aproximado de 1 mm, siendo mayor ( $\approx 5$  mm) en el caso de las islámicas (“I”). Siempre que fue posible,

estas capas se separaron manualmente usando un escalpelo y se analizaron de forma independiente.



**Figura 2.19.** Fragmentos de estuco con decoración geométrica bicolor a la almagra encontrados formando parte de la U.E. 1729.



**Figura 2.20.** Fotografías de algunos de los fragmentos romanos e islámicos extraídos de la excavación: (a) R12, (b) R14, (c) I1, (d) I2. Las dos capas (estuco “E” y mortero “M”) aparecen etiquetadas en la imagen de cada fragmento.

## 2.4.2. Métodos

Para alcanzar los objetivos planteados, estos revestimientos se sometieron a un minucioso proceso de análisis donde se incluyó la determinación de su composición química y mineralógica, así como la identificación de la relación aglutinante/agregado empleada, la distribución de tamaño de partícula de la fase agregado, la densidad aparente, la porosidad y la distribución del tamaño de poro. También se realizó una estimación de la resistencia a la compresión de estos materiales. Para ello se emplearon técnicas de análisis como la difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopia petrográfica, estudio granulométrico mediante separación por tamices, análisis térmicos (ATD-TG), porosimetría de intrusión de mercurio y la adaptación de ensayos normalizados para el estudio de la resistencia a la compresión.

El estudio por DRX se llevó a cabo empleado un sistema convencional con muestras en polvo, y se completó con el empleo de un equipo portátil de DRX-FRX desarrollado en los laboratorios del Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) en París. La difracción de rayos X en polvo se llevó a cabo mediante un difractómetro Panalytical X'Pert modelo Pro MPD usando como fuente de rayos X la radiación  $K\alpha$  del Cu bajo unas condiciones de operación de 40 kV y 40 mA. Los datos de difracción abarcaron un rango de  $2\theta$  de 3 - 60° con un paso de 0.02° y un tiempo de adquisición de 240 s. Por su parte, el equipo portátil emplea la misma fuente de rayos X, es decir, un ánodo de Cu (700  $\mu$ A y 40 kV) que produce un haz de 4 mm de diámetro que impacta sobre la muestra a un ángulo de 10° (Pagès-Camagna et al. 2010). La señal de difracción se recoge sobre una placa radiográfica ("imaging plate") que actúa como un detector 2D. Con el software de uso libre FIT2D, la imagen bidimensional se transforma en el tradicional diagrama de DRX unidimensional. Para la señal de FRX se emplea un detector Silicon Drift posicionado a una distancia de 2,5 cm respecto de la muestra, que permite realizar una estimación cualitativa de los elementos químicos presentes. Para los análisis químicos cuantitativos se utilizó un espectrómetro convencional de fluorescencia de rayos X Panalytical modelo AXIOS. Previamente, se prepararon pastillas prensadas en molde de ácido bórico de las muestras en polvo. Los análisis térmicos (ATD-TG) permitieron determinar la naturaleza del aglomerante empleado y su cuantificación, así como determinar la relación  $CO_2/H_2O$  – inversa de la hidraulicidad - de las muestras estudiadas. Estos análisis térmicos se realizaron con un analizador simultáneo TG/DTA STD Q600 TA, calentando la muestra hasta 1000 °C con una rampa de temperatura de 10°C/min y en atmósfera de aire.

La caracterización material se completó con un estudio mineralógico en lámina delgada de las muestras de morteros y estucos bajo microscopio petrográfico Leica DMLP (microscopio óptico con luz polarizada). Las láminas delgadas se tiñeron



parcialmente con alizarina, compuesto orgánico usado en geología para indicar la presencia de minerales de carbonato cálcico. Asimismo, la observación de los fragmentos de revestimiento con el microscopio petrográfico permitió realizar una primera aproximación del porcentaje de aglutinante presente en las muestras. Las tablas de comparación para la estimación visual de la proporción de minerales presentes en las rocas (Terry & Chilingar 1955) se emplearon como referencia para este propósito. El estudio morfológico de los diferentes componentes de los morteros y los estucos se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido HITACHI S4800. Previamente las muestras se cubrieron con carbono.

El análisis de tamaño de grano (granulometría) se llevó a cabo previa disolución de las muestras de morteros y estucos en una solución ácida (HCl:agua, 1:1) para eliminar la cal empleada como aglutinante mediante la siguiente reacción:



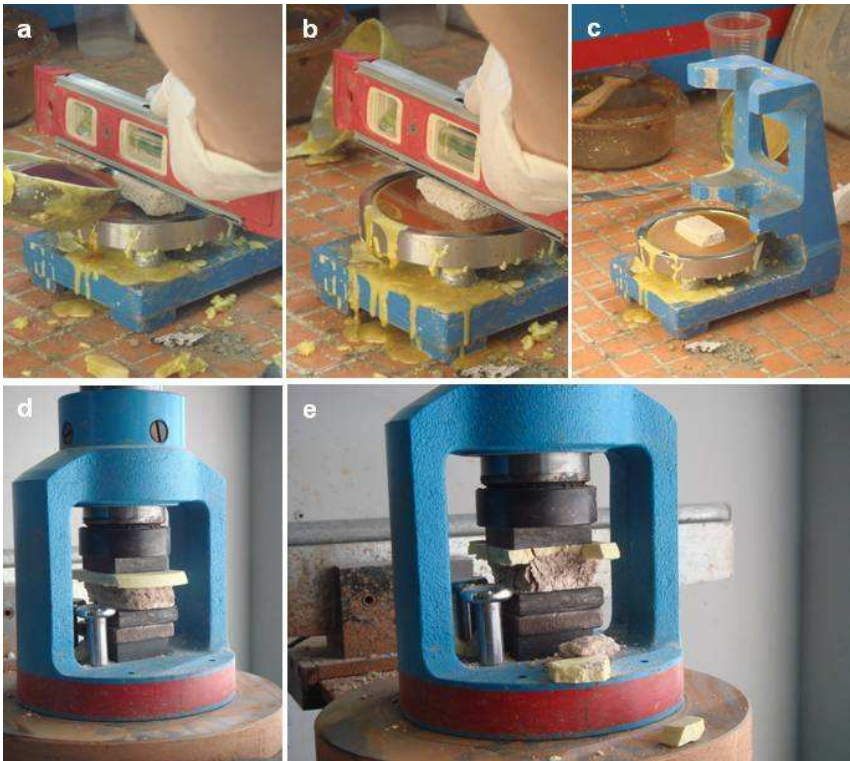
La distribución granulométrica de los agregados recuperados se determinó haciéndolos pasar por una serie de tamices con los siguientes tamaños de luz: 2 mm, 1mm, 0,595 mm, 0,420 mm, 0,320 mm, 0,200 mm, 0,160mm y 0,045 mm. Posteriormente se pesó las fracciones de agregado retenidas en cada tamiz y se determinó su porcentaje. Finalmente se calcularon los porcentajes retenidos acumulados y el porcentaje total que pasa por cada uno de los tamices. Para determinar la calidad de la distribución del tamaño de grano empleada en la fabricación de los revestimientos, se empleó como referencia la curva granulométrica ideal de compacidad máxima de Fuller que responde a la siguiente ecuación

$$y = 100 \sqrt{\frac{d}{D}}$$

donde y representa el tanto por ciento de árido que pasa por el tamiz, D el tamaño máximo del árido (tamaño máximo de luz de la serie de tamices) y d corresponde al tamaño de luz de cada tamiz (Fuller & Thompson 1907).

La determinación de la resistencia a la compresión se realizó de acuerdo al ensayo normalizado UNE EN 196:1, establecido por la Unión Europea para cementos y morteros de albañilería, adaptado a las particularidades de las muestras bajo estudio. La adaptación de la normativa europea para el ensayo de resistencia a la compresión consistió fundamentalmente en la disminución de las dimensiones de la probeta a ensayar y en la preparación de las mismas con una forma más o menos regular, a partir de los fragmentos irregulares de revestimientos extraídos de la excavación. Para ello, el primer paso fue cortar las muestras manualmente con la ayuda de una sierra para

darle una forma regular y con un tamaño lo más similar posible entre ellas. Posteriormente, las muestras se colocaron, una a una, en un molde al que se añadió azufre líquido para refrentarlas con ayuda de un nivel (el objetivo de este paso era conseguir dos caras paralelas). Por último, después de un tiempo de reposo, las probetas se desmoldaron y se dejaron secar durante 24 horas para dar tiempo a al azufre a desarrollar toda su resistencia (**figura 2.21**). Transcurrido este tiempo, se procedió a la ruptura de la probeta bajo unas condiciones de operación ligeramente modificadas respecto a las establecidas por la norma (**tabla 2.4**).



**Figura 2.21.** (a-c) preparación probeta para ensayo de compresión, (d) muestra 24 horas después de refrentarla justo antes de ser ensayarla, (e) estado final de la muestra después de someterla al ensayo.

Condiciones operación	Adaptadas	Norma UNE EN 196:1
Descenso pistón (mm/s)	2	50
Incremento fuerza (N/s)	10	400

**Tabla 2.4.** Condiciones de operación ensayo de resistencia a la compresión.

Finalmente, la caracterización de su densidad, estructura porosa: volumen total de poros y distribución del tamaño de poro, se hizo mediante porosimetría de intrusión de mercurio. Las medidas se realizaron con un porosímetro Quantachrome Poremaster

con un rango de presión entre 0,22 y 28185 psi. Antes de los ensayos las muestras bajo estudio, con un peso medio de 0,5 gramos, se secaron en una estufa a 60°C durante 12 horas.

## 2.5. Resultados y discusión

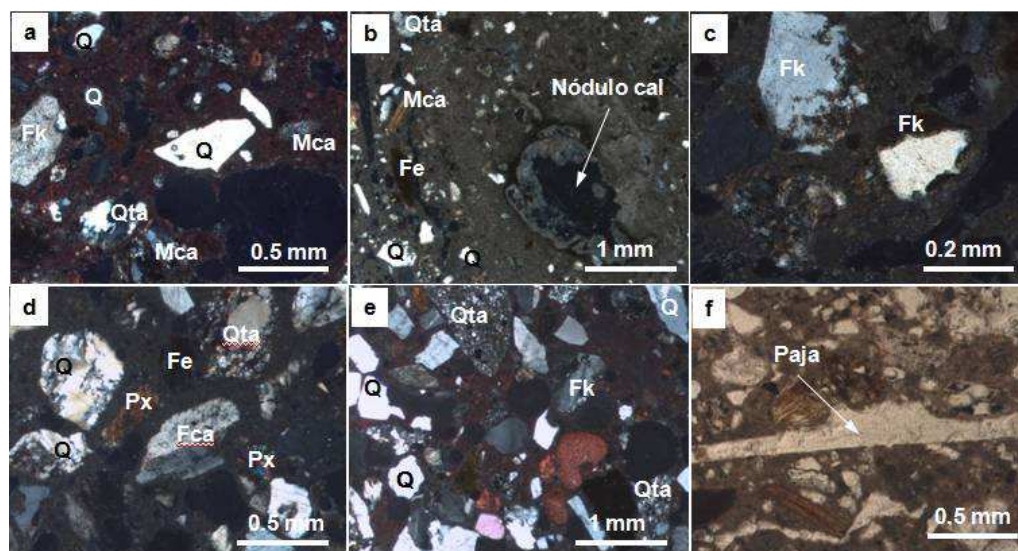
### 2.5.1. Estudio petrográfico

La observación de las muestras bajo microscopio petrográfico indicó que los revestimientos, tanto romanos (R2, R4, R5, R12, R14, R15 y R16) como islámicos (I1b e I2), están constituidos por morteros de cal bajo una fina capa de estuco también de cal. La identificación de calcita como el aglutinante empleado en todas las muestras analizadas, pone de manifiesto el conocimiento y uso de una tecnología de la cal por parte de ambas civilizaciones (los constructores preparaban una masa de cal, que al carbonatar formaba una matriz endurecida de calcita). Asimismo, todas las muestras presentan agregados o áridos de fragmentos de rocas (cuarcitas, micaesquitos), y granos aislados de cuarzo, feldespatos, piroxenos y micas. La composición de los agregados, junto con una morfología subredondeada, y angulosa, en algunos casos, sugiere un origen local; áridos de río tomados de los rellenos de la depresión del Guadalquivir correspondientes a fragmentos de rocas ígneas y metamórficas procedentes del Macizo Ibérico, Zona de Ossa Morena (**figura 2.22.a-e**) (Galán et al. 1989; Salvany et al. 2001; Abad et al. 2005; Juárez Badillo & Rico Rodríguez 2005; Garofano et al. 2014). Morteros de revestimiento y estucos presentan por tanto áridos de la misma naturaleza, pero en menor proporción y con tamaño de grano más pequeño en el caso de ésta última capa.

En las muestras islámicas, la presencia de nódulos de cal (**figura 2.22.b**) en la matriz de calcita (formada por la carbonatación de la cal empleada como aglutinante) sugiere una mezcla insuficiente de los componentes del mortero, y un posible mal apagado de la cal. Su origen se relaciona con la presencia de restos de CaO que no se hidrató adecuadamente, formando nódulos de CaO que pueden hidratarse mucho tiempo después en el seno del mortero. Como consecuencia la portlandita ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) recientemente formada es susceptible de disolverse con facilidad constituyendo zonas de debilidad del mortero donde puede proliferar la formación de microfisuras, y precipitación de sales aprovechando las porosidades que se generan.

En estas muestras, destaca también la alta heterogeneidad en el reparto del árido en la matriz de cal (zonas con mucho árido, y otras con poco) que puede ser indicio de un amasado o mezcla insuficiente durante la preparación del mortero (**figura 2.22.b**), y

también el uso de material orgánico (paja) como aditivo (**figura 2.22.f**). Asimismo, en las muestras islámicas es frecuente observar restos de óxidos de hierro que pueden proceder de la alteración de biotita, o bien puede estar relacionado con la presencia de pequeños fragmentos de cerámica triturada, aunque estos se observan solo de forma muy escasa.



**Figura 2.22.** Láminas delgadas de las muestras de revestimiento islámico Ib1 (a, b, c, f) y romano R2 (d) y R5 (e) observadas bajo microscopio petrográfico.

Qta = cuarcita, Mca = micaesquitos, Q = cuarzo, Fk = feldespato potásico, Fca = feldespato cálcico, Px = piroxeno, Fe = óxidos de hierro, Paja = traza dejada por un fragmento de paja originalmente presente en el mortero.

La microscopia petrográfica permitió también realizar una primera aproximación al estudio de la distribución de tamaño de partícula de la fase agregado en ambos grupos de muestras. De este modo, la microscopia petrográfica reveló una selección más cuidada de la granulometría en la época romana con una degradación progresiva de tamaño, donde se observó principalmente granos de 1mm de tamaño junto con una degradación progresiva del tamaño en las fracciones restantes (**figura 2.22.e**). Por el contrario, en las muestras islámicas, partículas grandes (de un tamaño aproximado de 1mm o superior) aparecen mezcladas con agregados mucho más pequeños, de 60µm de tamaño principalmente, aunque también se observaron partículas de 250 µm. En relación a la composición mineralógica, en las muestras romanas se identificó principalmente cuarzo y fragmentos de roca cuarcita (**figuras 2.22.d-e**), mientras que en las islámicas son fragmentos de micaesquitos, feldespatos y micas lo que se observan en mayor cantidad (**figura 2.22.a y c**). No obstante, en ambos grupos de muestras el cuarzo es el mineral que principalmente se identifica mediante microscopia petrográfica conformando la fase agregado.



Mediante esta técnica también se llevaron a cabo estimaciones visuales de la relación aglutinante - agregado sobre las láminas delgadas de las diferentes muestras estudiadas. Las capas de estuco islámicas se ajustaron a la gráfica correspondiente a un 30% en volumen de cristales y fragmentos de líticos como agregado, mientras que las capas de mortero mostraron un contenido de agregado por encima del 50% (aproximadamente 60-65%). El contenido de agregado en las muestras romanas se estimó en 70-75% en las capas de mortero, y ligeramente superior a 50% en las de estuco (**tabla 2.5**). Los valores estimados mediante observación petrográfica de la relación aglutinante - agregado son muy similares a los obtenidos mediante ataque ácido y termogravimetría (TG), mostrándose la misma tendencia en relación al contenido en carbonato presente en las capas de mortero y estuco. La estimación visual se ha empleado ampliamente en geología como una técnica sistemática para la estimación de los porcentajes de minerales presentes en las rocas, y obtener así parte de los datos necesarios para conocer su origen y evolución. No obstante, hay que tener en cuenta que existen varias variables que pueden influir en la fiabilidad de las estimaciones visuales de la abundancia de grano, afectando de forma importante las comparaciones realizadas entre las tablas de referencia y las secciones delgadas reales.

Las partículas puede parecer más grandes o más pequeñas, y por tanto los porcentajes sobrestimado y subestimado respectivamente, dependiendo de color predominante de un fondo determinado. Además, el tamaño relativo, la forma y la distribución de los granos en las secciones también pueden producir errores en la estimación. Si hay algunos granos de tamaño grande, su área tiende a subestimarse en comparación con el mismo porcentaje de granos pequeños y distribuidos de forma uniforme sobre la superficie (Allen 1956). La propia subjetividad del observador y su nivel de formación geológica son otros ejemplos específicos de aspectos que pueden influir en la percepción visual (Dennison & Shea 1966). Por lo expuesto anteriormente, y aunque la observación directa mediante microscopia petrográfica de las láminas delgadas teñidas se considere como una técnica sencilla y fiable para la estimación de forma rutinaria del porcentaje de aglutinante presente, siempre que sea posible, es recomendable emplear otras técnicas complementarias para obtener datos lo más precisos posibles.

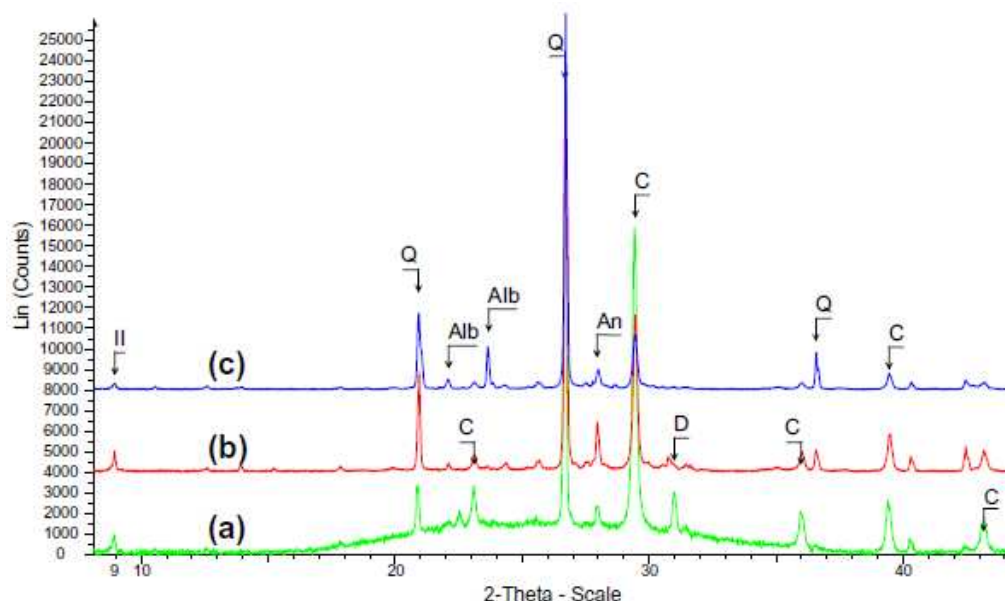
### 2.5.2. Difracción de rayos X

Las características mineralógicas y físico-químicas del aglutinante y de los agregados son parámetros importantes que influyen en las propiedades físicas y mecánicas de los morteros (Holmes & Wingate 1997).

Muestra	% CaCO <sub>3</sub> (relación)		
	TG	Ataque ácido	Microscopia petrográfica
<i>Estucos romanos</i>			
R12 E	43 (1:1,3)	36 (1:1,8)	45 (1:1,2)
R14 E	43 (1:1,3)	54 (1:0,9)	50 (1:1)
R16 E	43 (1:1,3)	-	-
<b>Media</b>	<b>43 (1:1,3)</b>	<b>45 (1:1,2)</b>	<b>48 (1:1,1)</b>
<i>Morteros romanos</i>			
R1 M	23 (1:3,3)	-	-
R2 M	16 (1:5,3)	-	-
R3 M	26 (1:2,8)	-	-
R12 M	24 (1:3,2)	30 (1:2,3)	30 (1:2,3)
R14 M	23 (1:3,3)	26 (1:2,9)	25 (1:3)
R16 M	20 (1:4)	-	-
<b>Media</b>	<b>22 (1:3,5)</b>	<b>28 (1:2,6)</b>	<b>28 (1:2,6)</b>
<i>Estucos islámicos</i>			
I1 E	59 (1:0,7)	73 (1:0,4)	70 (1:0,4)
I1b E	58 (1:0,7)	68 (1:0,5)	70 (1:0,4)
I2 E	54 (1:0,9)	-	-
<b>Media</b>	<b>57 (1:0,8)</b>	<b>71 (1:0,4)</b>	<b>70 (1:0,4)</b>
<i>Morteros islámicos</i>			
I1 M	30 (1:2,3)	43 (1:1,3)	40 (1:1,5)
I1b M	30 (1:2,3)	38 (1:1,6)	35 (1:1,8)
I2 M	28 (1:2,6)	-	-
<b>Media</b>	<b>29 (1:2,4)</b>	<b>41 (1:1,4)</b>	<b>38 (1:1,6)</b>

**Tabla 2.5.** Tabla comparativa del contenido en CaCO<sub>3</sub> (%) y la relación aglutinante - agregado presentes en las capas de mortero y estuco de los revestimientos romanos e islámicos estimados a partir de las distintas técnicas de análisis empleadas (TG, ataque ácido y microscopía petrográfica)

A nivel de composición mineralógica, los resultados obtenidos mediante DRX convencional en polvo no muestran grandes diferencias entre la capa de mortero y estuco de cada una de las muestras. De igual forma, no se identificaron diferencias importantes entre los fragmentos de revestimiento romano e islámico (**figura 2.23**).



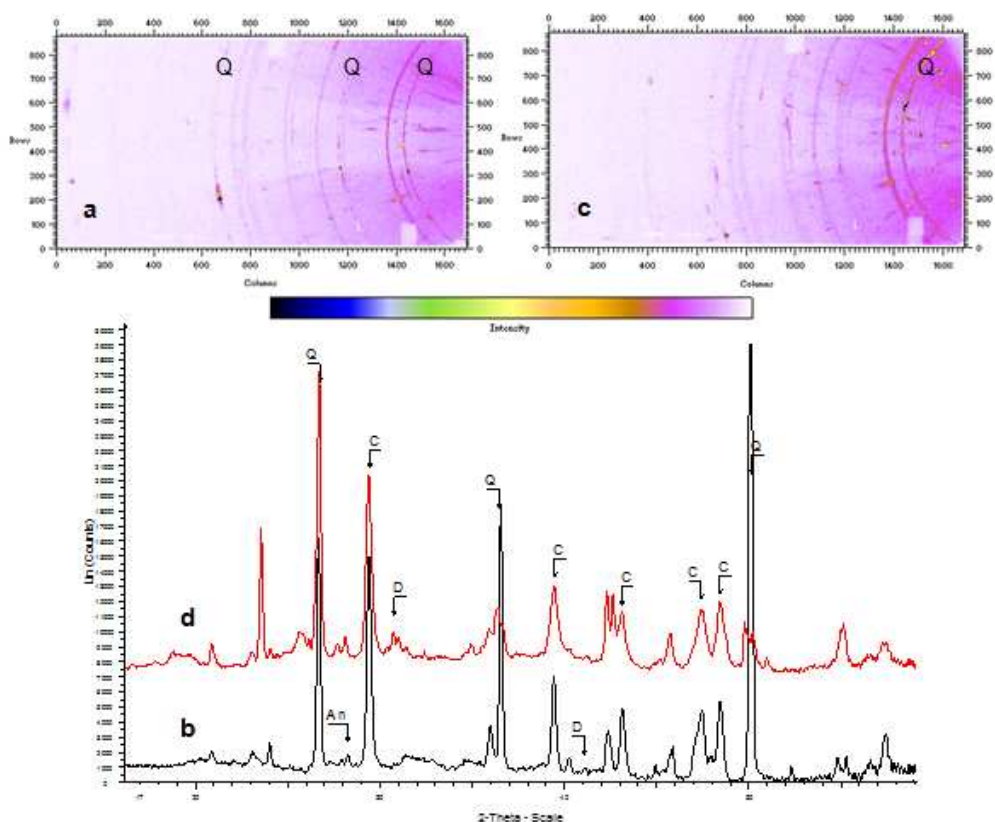
**Figura 2.23.** Diagramas de difracción de rayos X de la capa de estuco islámico I2E (a), capa de mortero islámico I2M (b) y capa de mortero romano R3M (c). C = calcita, Q = cuarzo, D = dolomita, An = anortita, Alb = albita, Il = illita.

La calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) se presentan como los componentes mayoritarios en todas las muestras estudiadas, acompañados por otros compuestos en mucha menor proporción como la dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), micas en forma de illita principalmente ( $2\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{SiO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), cuyo pico principal de difracción está a  $2\theta = 8,8^\circ$ , y feldespatos en forma de anortita ( $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ ), aunque también se detectó algo de albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ).

A partir de los diagramas de DRX se calculó la relación calcita - cuarzo. Este estudio cualitativo se basa en comparar la intensidad relativa de las líneas de difracción principales ( $I=100$ ) de la calcita y del cuarzo ( $2\theta = 29,5^\circ$  y  $27,6^\circ$  respectivamente), componentes mayoritarios atribuidos en su mayor parte al ligante y el agregado respectivamente tal y como lo indicó el estudio petrográfico de las muestras (**figura 2.23**). Los valores obtenidos fueron  $\text{I2M} = 0,52$ ,  $\text{I2E} = 0,88$  y  $\text{R3M} = 0,38$ , observándose como la cantidad de calcita respecto del cuarzo es mayor en el estuco que en el mortero islámico, y cómo además es mayor en el mortero de esta época que en el mortero de la época romana.

La difracción de rayos X empleando el equipo portátil se hizo en modo reflexión, y con un ángulo de incidencia entre la muestra y el haz de rayos X de  $10^\circ$  sobre la parte interna de los fragmentos analizados (de esta forma, solo se analizaron los morteros y no los estucos con este equipo). En estas condiciones, la señal de difracción comienza a recogerse a aproximadamente  $17^\circ$  (debido a las limitaciones geométricas del propio equipo), a diferencia de la DRX convencional en polvo donde la señal se recoge a ángulos de difracción mucho más bajos ( $\approx 3^\circ$ ). No obstante, esto no impidió la completa identificación de los minerales mayoritarios presentes en la muestra. Los resultados obtenidos mediante la DRX portátil coinciden con los obtenidos mediante la técnica de DRX en polvo, a excepción de la presencia de mica y albita que solo fueron detectadas por ésta última (**figura 2.24**). La principal diferencia entre los dos métodos empleados es que, la DRX en polvo es una técnica micro-destructiva, donde es necesario la toma de una pequeña cantidad de muestra del objeto a analizar para poder llevar a cabo el experimento, mientras que el sistema de DRX portátil es completamente no destructivo, además de proporcionar directamente información de carácter textural y de tamaño de grano. Las **figuras 2.24.a y 2.24.c** muestran los patrones de DRX de las muestras I1 M y R2 M respectivamente registrados por el detector bidimensional, y las **figuras 2.24.b y 2.24.d** su conversión a la forma convencional para los diagramas de DRX. Los anillos corresponden a la superposición de las reflexiones de los distintos componentes presentes, y su perfil de intensidad se expresa por el cambio de color observado en los anillos. Además, los anillos punteados son el reflejo de la presencia de fases minerales con grano grueso, mientras que los anillos más continuos lo son de fases minerales de grano fino (Rodríguez-Navarro 2006; Rodríguez-Navarro et al. 2006; A Duran et al. 2010; Eveno et al. 2010). Como se muestra en las **figuras 2.24.a y 2.24.c**, los anillos correspondientes al cuarzo aparecen punteados y con un color entre amarillo y verde, mientras que los de calcita son lisos y de color rosa mostrando, los primeros, valores de intensidad más altos. Los resultados indican por tanto, un tamaño de partícula más grande para el cuarzo que para la calcita. No obstante, hay que tener en cuenta que en los valores de intensidad influyen otros factores como el poder reflectante, la estructura de los diferentes componentes, la proporción en la que se encuentran presentes y posibles orientaciones preferenciales de los cristales.

Los minerales del grupo de los tectosilicatos, como la anortita y la albita (feldespatos), no tienen por lo general una buena actividad puzolónica. Caso contrario ocurre con los minerales de la arcilla, zeolitas y ópalos que son especies más reactivas con la cal (Garófano et al. 2013). Según indican los resultados de DRX, estos componentes parecen no estar presentes en cantidades suficientes para proporcionar un carácter puzolánico significativo a los morteros. Estos resultados están de acuerdo con los de ATD/TG, que muestran muy poca pérdida de  $H_2O$  en el rango de  $200 - 600^\circ C$  correspondiente al agua estructural asociada a los compuestos hidráulicos (**tabla 2.8**).



**Figura 2.24.** Diagramas de difracción bidimensional y diagrama convencional (obtenidos con el equipo portátil) de la capa de mortero del fragmentos islámico II (a y b) y de la capa de mortero del fragmento romano R2 (c y d).

C = calcita, Q = cuarzo, D = dolomita, An = anortita.

Al igual que ocurría en la DRX en polvo, la relación de intensidades del pico principal de calcita y del cuarzo obtenidas a partir de los diagramas por el método de difracción portátil, vuelven a mostrar un menos contenido en cal en la formulación de los morteros por parte de los romanos (**figuras 2.24. b y 2.24.d**).

### 2.5.3. Fluorescencia de rayos X

La DRX se complementa generalmente con alguna técnica de análisis químico elemental que sirve de soporte para identificar las posibles fases presentes, así como para completar y verificar los resultados obtenidos de la interpretación de los diagramas de difracción. En este caso se ha empleado la técnica de FRX en su versión portátil (acoplada a la DRX en el mismo equipo) y la FRX convencional en polvo. La FRX portátil reveló la presencia de calcio y silicio como los elementos principales presentes en los morteros romanos e islámicos. Estos resultados son consistentes con

los obtenidos por DRX donde la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) se identificaron como las fases cristalinas principalmente presentes en los morteros estudiados. Por su parte, la FRX en polvo permitió realizar una estimación cuantitativa de los elementos presentes en las muestras. A partir de los datos expuestos en la **tabla 2.6 y 2.7** podemos observar cómo los resultados obtenidos por fluorescencia vienen a corroborar las interpretaciones realizadas de los diagramas de difracción. La FRX revela la presencia de calcio y de silicio como elementos mayoritarios, lo que concuerda con los datos de difracción donde se identificó principalmente calcita y cuarzo. En todos los casos la suma de estos dos elementos, expresados en forma de óxidos, es como mínimo el 50% del total de la muestra, lo que nos indica que estamos ante morteros compuestos fundamentalmente por una mezcla de cal y arena. Se trata de mezclas más ricas en cal en el caso de los islámicos que en el caso de los romanos, tanto para la capa de estucos como para la capa más interna de mortero. Y en ambos periodos, estas capas de mortero más internas siempre con menor contenido en cal que la capa externa de estuco sobre la que se aplicaría el pigmento para hacer la decoración final.

<b>Muestra</b>	<b>I1 M</b>	<b>I2 M</b>	<b>I1 E</b>	<b>I2 E</b>
CaO (%)	24,18	25,00	36,67	40,27
SiO <sub>2</sub> (%)	45,52	45,20	20,39	21,63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	5,73	5,64	2,29	2,34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1,82	1,88	0,79	0,91
K <sub>2</sub> O (%)	1,81	1,91	0,84	0,99
MgO (%)	0,90	0,87	0,37	0,33
Na <sub>2</sub> O (%)	0,64	0,68	0,30	0,29
TiO <sub>2</sub> (%)	0,21	0,23	0,08	0,10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,26	0,24	0,21	0,18
SO <sub>3</sub> (%)	0,19	0,16	0,25	0,17
MnO (%)	0,03	0,03	0,02	0,02

**Tabla 2.6.** Resultados del análisis por fluorescencia de rayos X expresado en % en peso normalizado de los óxidos presentes en los revestimientos islámicos hallados en el Patio de Banderas.

Para las muestras islámicas el contenido medio en CaO es de 24,59% y 38,47% para morteros y estucos respectivamente, mientras que para las romanas es de 17,11% y 31,71%. El siguiente componente más abundante, aunque en una proporción muy inferior al CaO y SiO<sub>2</sub>, es el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con valores que varían entre un 2,29 y un 6,87% en peso. La presencia en cantidades inferiores al 1% de MgO puede sugerir la posible presencia de dolomita en cantidades casi testimoniales y al mismo tiempo hace que descartemos en principio la presencia de cantidades apreciables de mica, feldespatos potásicos, esmectitas o incluso illita. Estas afirmaciones se verían apoyadas por el bajo

contenido de  $K_2O$  de las muestras (Martínez et al. 2011). El valor tan bajo de  $SO_3$  (inferiores al 0,3%) hace descartar la presencia de sulfatos como el sulfato cálcico (yeso) en cantidades apreciables en los revestimientos estudiados (estos compuestos tampoco fueron identificados por DRX). El color blanquecino de las muestras estaría en relación con la baja tasa de  $Fe_2O_3$  que oscila entre 1,88 y 0,76 %, dado que es a partir de un contenido superior al 5 % cuando el color se tornaría rojizo (Martínez et al. 2011).

<b>Muestra</b>	<b>R1 M</b>	<b>R14 M</b>	<b>R16 M</b>	<b>R14 E</b>	<b>R16 E</b>
CaO (%)	18,26	17,72	15,34	31,48	31,94
SiO <sub>2</sub> (%)	55,32	56,31	61,20	33,90	39,23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	5,78	6,87	5,17	4,58	2,54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1,63	1,88	1,69	1,78	0,76
K <sub>2</sub> O (%)	1,74	1,37	1,43	1,32	1,08
MgO (%)	0,71	0,71	0,66	0,68	0,31
Na <sub>2</sub> O (%)	0,88	1,49	0,80	0,66	0,40
TiO <sub>2</sub> (%)	0,19	0,19	0,18	0,20	0,07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,17	0,12	0,10	0,21	0,15
SO <sub>3</sub> (%)	0,10	0,14	0,11	0,20	0,08
MnO (%)	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01

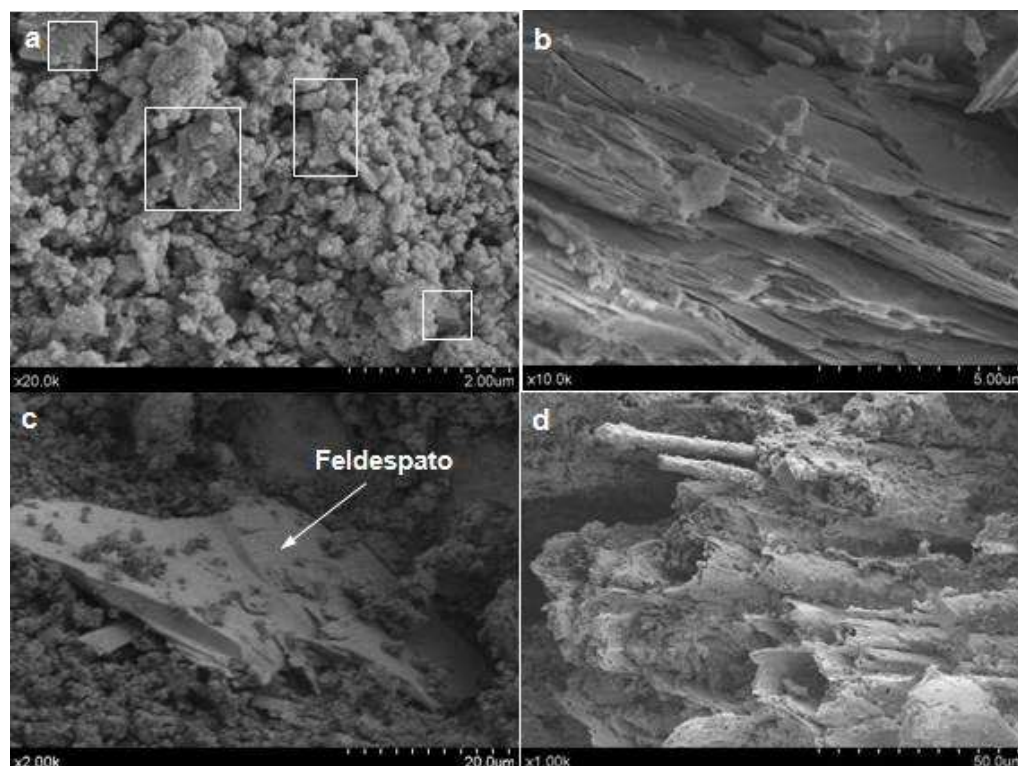
**Tabla 2.7.** Resultados del análisis por fluorescencia de rayos X expresado en % en peso normalizado de los óxidos presentes en los revestimientos romanos hallados en el Patio de Banderas.

A la vista de los resultados obtenidos, se observa como todas las muestras presentan una composición muy similar, aunque con diferencias en los porcentajes de cada óxido, que responde a la variación en la dosificación de los distintos componentes del mortero. Así, en el caso de los estucos islámicos cuyo contenido en óxidos minoritarios ( $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  y  $K_2O$ ) se ve reducido de forma importante respecto al de los morteros, lo que indicaría una menor presencia de agregado en esta capa del revestimiento, de acuerdo con la mayor presencia de CaO en dicha parte de las muestras.

#### 2.5.4. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) proporcionó excelentes imágenes de la morfología de los granos de cuarzo, cristales de calcita (**figura 2.25.a**) y de los minerales de la arcilla y otros componentes (**figura 2.25.b-c**). En los morteros islámicos además se observaron restos de materia orgánica (paja) (**figura 2.25.d**).

Tanto la microscopía electrónica como la petrográfica revelaron la presencia de materia orgánica en las muestras de mortero islámicos. En la literatura se recoge cómo durante la época islámica era habitual el uso de paja como aditivo para mejorar la flexibilidad de las pastas de mortero (Ontiveros-Ortega et al. 1999).



**Figura 2.25.** Imágenes de electrones secundarios que muestran la morfología de (a) el grueso de la capa de estuco islámico I1b. Los microgranos de calcita de cristalización secundaria se muestran en la imagen junto con algunos granos de cuarzo marcados con un recuadro blanco, (b) la estructura cristalina laminar o en capas de los minerales de la arcilla (mica) observados en el mortero romano de la muestra R14, (c) los granos de feldespato rodeados de microgranos de calcita en la capa de mortero islámico I1b, y (d) un fragmento de paja en el mortero I1b.

#### 2.5.5. Análisis térmicos

En la **tabla 2.8** se recogen los datos de pérdida de masa estimados a partir de las curvas ATD-TG correspondientes a los rangos de temperatura más significativos. De este modo se muestra la pérdida de masa entre 200 y 600°C correspondiente al agua estructural de los productos hidráulicos presentes en las muestras, y la correspondiente a la pérdida de masa debido al CO<sub>2</sub> liberado por la descomposición de la calcita, o cal



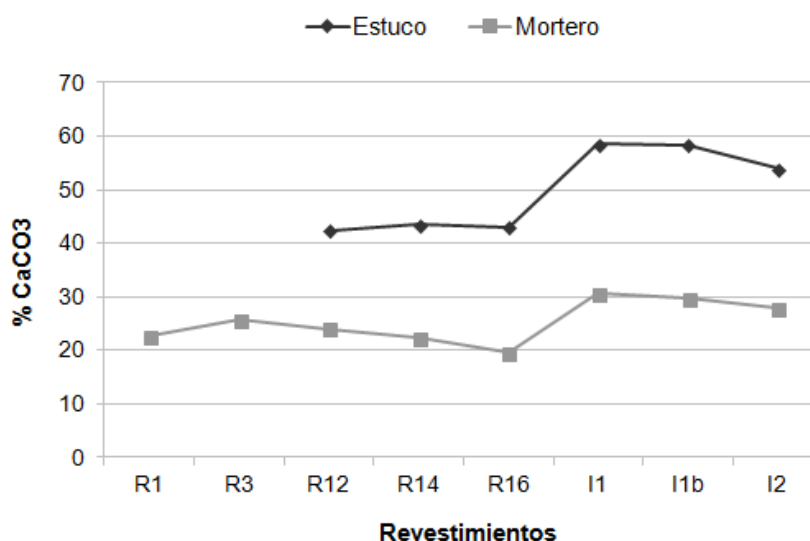
carbonatada, entre 600 y 1000°C ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ). A partir de este último dato se calculó la cantidad de  $\text{CaCO}_3$  presente en la muestra (**tabla 2.5**).

Muestra	Pérdida de masa por rango de temperatura (%)		$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$
	200 – 600 (°C)	600-1000(°C)	
I1 E	4,25	25,75	6,06
I1 M	2,85	13,50	4,74
I1b E	5,80	25,70	4,43
I1b M	3,10	13,10	4,23
I2 E	4,73	23,7	5,01
I2 M	2,60	12,30	4,73
R1 M	1,20	10,00	8,33
R3 M	1,63	11,30	6,93
R12 E	2,00	18,70	9,35
R12 M	1,55	10,60	6,84
R14 E	3,10	19,15	6,18
R14 M	1,7	9,90	5,82
R16 E	3,10	18,90	6,10
R16 M	1,50	8,60	5,73

**Tabla 2.8.** Resultados de los análisis térmicos: pérdida de masa por rango de temperaturas e inversa de la hidráulica.

De media, las muestras romanas de mortero mostraron un contenido en carbonato cálcico del 22% y del 78% de agregado (relación aglutinante-agregado en peso de 1:3,5), mientras que los estucos romanos presentaron un contenido en carbonato mayor, alcanzando una media del 43% (**tabla 2.5**). Por su parte, los fragmentos islámicos siguen esta misma tendencia mostrando un mayor contenido en carbonato cálcico en el estuco (57% de media) que en la capa de mortero (29%) (**tabla 2.5**). En definitiva, estos resultados nos muestran una doble tendencia que coincide los datos obtenidos por las técnicas de DRX, FRX y microscopia petrográfica (**figura 2.26**). Por un lado, se observa que tanto las muestras romanas como las islámicas presentan una mayor pérdida de masa en el estuco que en el mortero, mostrando, en ambos casos, unos estucos más ricos en  $\text{CaCO}_3$  que los morteros. Y por otro, que los estucos y morteros islámicos tienen un mayor contenido en  $\text{CaCO}_3$  que sus homólogos de las muestras romanas, 14% y 7% respectivamente. La dosificación de los componentes era un factor a tener en cuenta a la hora de elaborar un mortero. El aglutinante y el agregado deben mezclarse en la proporción adecuada para obtener morteros con buena trabajabilidad, durables y resistentes (Eckel 1928; Cowper 2000). Un exceso de cal puede dar lugar a la formación de nódulos de cal sin reaccionar, como ocurre en el

caso de los revestimientos islámicos, y constituir puntos débiles llegando a afectar a la durabilidad del mortero.



**Figura 2.26.** Diagrama comparativo del %CaCO<sub>3</sub> presente en morteros y estucos romanos e islámicos determinados por ATD-TG.

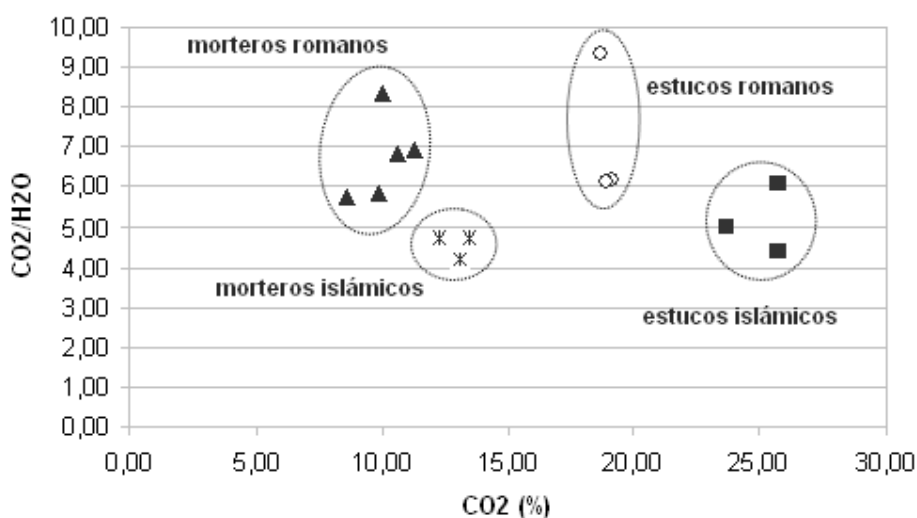
También se determinó el contenido en carbonato cálcico en los diferentes fragmentos de revestimiento por diferencia de pesada, antes y después del ataque ácido al que se sometió a las muestras, realizado previamente al análisis granulométrico de su fase agregado. Los contenidos medios en carbonato cálcico determinado por esta técnica (45% estucos romanos, 28% morteros romanos, 71% estucos islámicos y 41% morteros islámicos) son ligeramente diferentes, especialmente en el caso de los revestimientos islámicos, a los valores obtenidos por ATD-TG (**tabla 2.5**).

A excepción de la capa de estuco de la muestra romana R12, los valores obtenidos por ataque ácido fueron ligeramente superiores a los obtenidos por TG en todos los demás casos estudiados. No obstante, la diferencia entre ellos es escasa manteniéndose, más o menos, dentro del mismo orden de magnitud (**tabla 2.5**). La diferencia entre los resultados obtenidos por ambas técnicas es aproximadamente de un 10%, que puede atribuirse al error experimental.

La microscopía petrográfica no reveló la presencia de agregados carbonatados en ninguno de los fragmentos de revestimiento romanos e islámicos. Este hecho sugiere que el contenido en carbonato cálcico identificado mediante todas estas técnicas (petrografía, TG, ataque ácido y DRX) se puede asociar en su práctica totalidad a la cantidad de aglutinante empleada en la fabricación de los morteros y estucos. Este hecho no es muy habitual, especialmente en referencia a las muestras del periodo romano, donde era frecuente añadir marmorino (CaCO<sub>3</sub> finamente machado) en la

capa más externa de estuco (Vitruvius 1999; A. Duran et al. 2010). El uso del marmorino se remonta a los tiempos romanos. Se han encontrado evidencias de su uso en las pinturas murales de Pompeya y otras estructuras romanas antiguas (Aliatis et al. 2010; A. Duran et al. 2010; Millán Sañudo 2011).

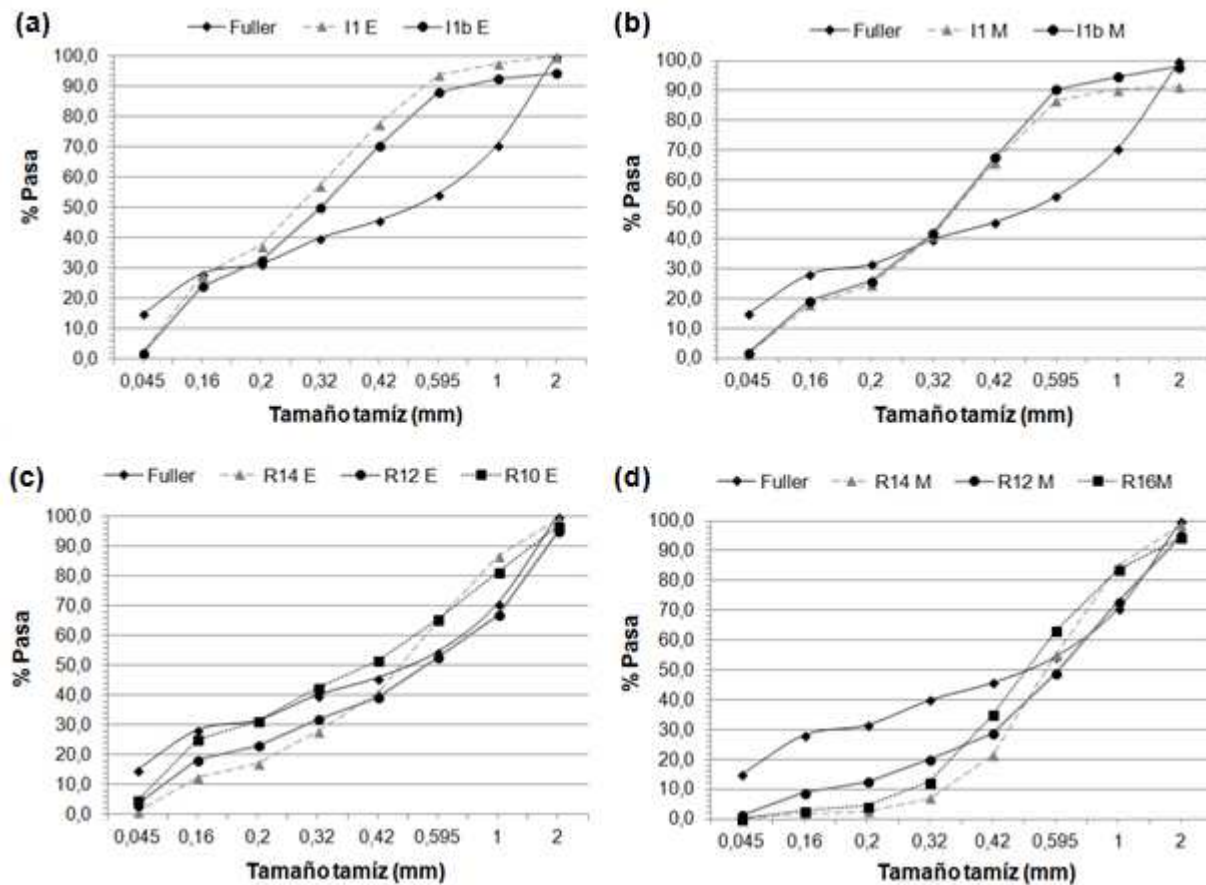
A partir del análisis térmico también se obtuvo la relación entre la pérdida por  $\text{CO}_2$  y la pérdida por  $\text{H}_2\text{O}$  estructural que expresa la inversa del carácter hidráulico del mortero bajo estudio (**tabla 2.8**). En todas las muestras analizadas, el porcentaje determinado de agua asociada a los componentes hidráulicos es bajo (solo en algunas muestras islámicas ligeramente superior al 4%), mostrando valores típicos de morteros de cal y leños de porcentajes  $> 8\%$  asociados a morteros puzolánicos con fuerte carácter hidráulico (Moropoulou et al. 2003). Las muestras islámicas parecen presentar una hidráulicidad ligeramente superior a las romanas, coincidiendo con su mayor contenido en agua estructural (**figura 2.27**).



**Figura 2.27.** Inversa de la hidráulicidad ( $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) frente a la pérdida de  $\text{CO}_2$  de los morteros y estucos analizados mediante ATD-TG.

#### 2.5.6. Granulometría por tamizado

La granulometría o distribución de tamaño de agregado es una de las características que van a condicionar el comportamiento final de un mortero. Tiene que ser variada (en los morteros está comprendido entre 0.0075 y 5 mm) de forma que favorezca la trabazón entre partículas. De esta forma, los huecos que dejan las partículas de mayor tamaño son ocupados por los más pequeños, dando lugar a morteros más compactos y resistentes (Holmes & Wingate 1997; De la Torre 2003).



**Figura 2.28.** Distribución de tamaño de partícula de los estucos islámicos I1 e I1b (a), de los morteros islámicos I1 e I1b (b), de los estucos romanos R14, R12 y R10 (c) y de los morteros romanos R14, R12 y R16 (d)

Los agregados empleados en las capas morteros y estucos islámicos presenta una distribución de tamaño de grano muy similar. En ambos casos, las curvas de distribución de tamaños aparecieron por encima de la curva de Fuller (a partir de la fracción de 0,2 mm y de la de 0,32 mm para los estucos y morteros islámicos respectivamente) indicando un exceso de granos finos (**figura 2.28.a y 2.28.b**). De esta forma, la distribución total de tamaño de partícula en los fragmentos islámicos parece estar muy alejada de la correspondiente a los agregados que compactan para dar estructuras de alta densidad. Por el contrario, las capas de estuco romano muestran una gradación de tamaño de grano mejor que las anteriores. Sus curvas de distribución de tamaño de partícula presentan una forma prácticamente igual a la de la curva de referencia de Fuller (**figura 2.28.c**). Los áridos de las capas de mortero romano también presentan una buena distribución. En estas muestras el exceso de agregado de tamaño grueso acumulado entre los tamices de 0,045 mm y 0,42 mm, es compensado parcialmente con el exceso de finos acumulado en las fracciones de 0,595 mm a 2 mm (**figura 2.28.d**).

Los valores de densidad aparente obtenidos mediante porosimetría de intrusión de mercurio concuerdan con la tendencia revelada a partir del estudio de la distribución del tamaño de agregado (**tabla 2.9**). Las muestras de mortero romano presentaron valores de densidad aparente más altos (promedio =  $1,69 \text{ g/cm}^3$ ) que los morteros islámicos (promedio =  $1,49 \text{ g/cm}^3$ ). Estos valores coinciden con la mejor distribución del tamaño del agregado identificada para los morteros romanos que para los islámicos, con una gradación progresiva de tamaño más próxima a la distribución ideal determinada por la curva Fuller.

La cuidadosa selección del tamaño de los agregados observado en las muestras romanas, indican el gran conocimiento sobre los morteros de cal y la tecnología de fabricación de estucos alcanzado durante este periodo.

#### 2.5.7. Porosimetría de intrusión de mercurio

La porosimetría de intrusión de mercurio también aporta información sobre la porosidad total de las muestras bajo estudio y la distribución del tamaño de poro (**tabla 2.9**).

Estos datos están en concordancia con los valores de densidad aparente. Los morteros islámicos, cuya densidad aparente era más baja, son más porosos que los romanos (38,1% y 32,2% valores promedio de porosidad total respectivamente).

En una primera aproximación en el estudio de estos morteros que tienen similar composición química, se observa que cuanto mayor es el volumen de poros

acumulado en su estructura interna, más poroso y consecuentemente menos denso es el mortero.

	<b>D<sub>ap</sub> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>P<sub>T</sub> (%)</b>	<b>Micro P (%)</b>	<b>Macro P (%)</b>
<i>Morteros romanos</i>				
R2 M	1,71	34,4	46,7	53,2
R4 M	1,51	35	32,4	67,5
R5M	1,92	27,1	34	65,9
R14 M	1,58	35,6	36,8	63,2
R16 M	1,74	28,7	41,6	58,7
<b>Media</b>	<b>1,69</b>	<b>32,2</b>	<b>38,3</b>	<b>61,7</b>
<i>Morteros islámicos</i>				
I1b M	1,48	39,9	73,6	26,4
I2 M	1,51	36,2	76,1	24,2
<b>Media</b>	<b>1,49</b>	<b>38,1</b>	<b>74,9</b>	<b>25,3</b>

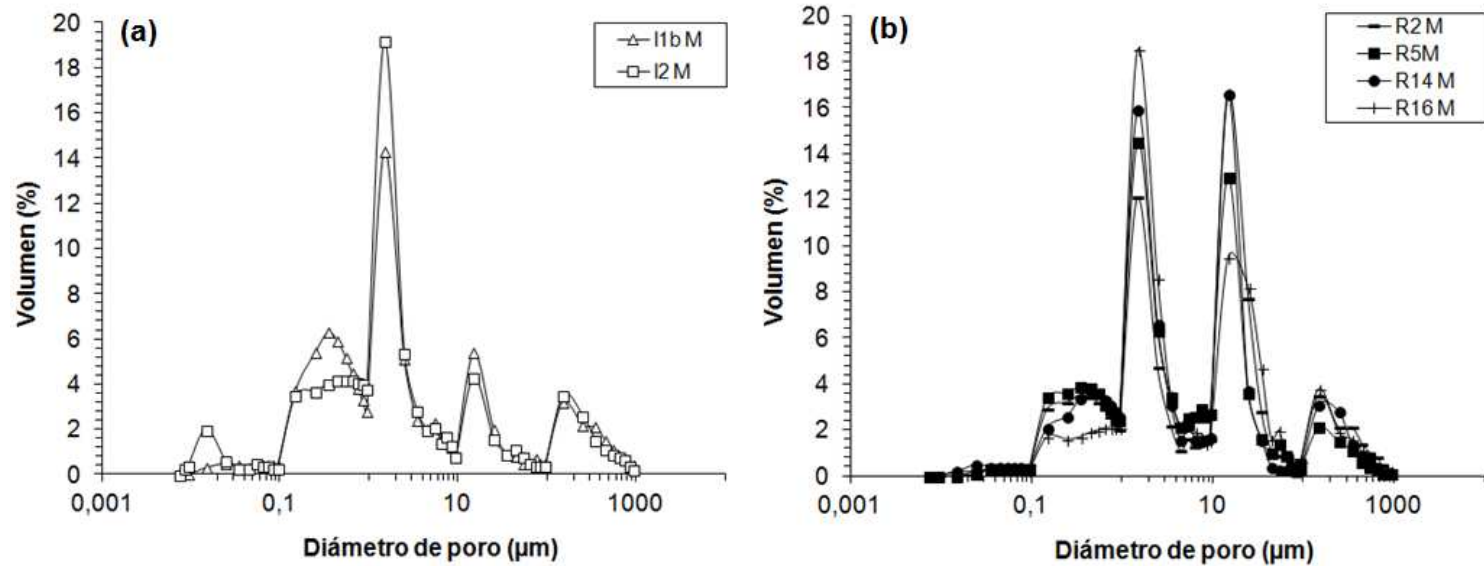
**Tabla 2.9.** Características microestructurales. Resultados porosimetría de intrusión de mercurio. D<sub>ap</sub>: densidad aparente, P<sub>T</sub>: porosidad total abierta, Micro P: microporos presentes en la estructura porosa ( $\phi \leq 7,5 \mu\text{m}$ ), Macro P: macroporos presentes en la estructura porosa ( $\phi > 7,5 \mu\text{m}$ ).

Un material poroso con valores similares de porosidad total, pero con poros de distinta forma y tamaño, reacciona de diferente forma bajo las mismas condiciones. En la técnica de porosimetría de intrusión de mercurio los poros se clasifican en macro y micro poros según su tamaño, estableciéndose el límite entre ellos en  $7,5 \mu\text{m}$  de diámetro (Pellerin 1980).

Los resultados recogidos en la **tabla 2.9** y en la **figura 2.29**, muestran como la estructura porosa de los morteros islámicos está formada principalmente por microporos (el volumen de poros se concentra principalmente en el rango  $0,1 - 1,5 \mu\text{m}$  de diámetro, **figura 2.29.a**), aunque también presenta un cierto porcentaje de macroporos en su estructura (**tabla 2.9**). En contraste con los morteros islámicos, donde el máximo volumen de poros corresponde a un radio aproximado de  $1,5 \mu\text{m}$ , las muestras de mortero romano presentan una clara bidispersión mostrando dos máximos a aproximadamente  $1,5 \mu\text{m}$  y  $20 \mu\text{m}$ , que se traduce en una estructura porosa con un cierto equilibrio entre microporos y macroporos (**figura 2.29b y tabla 2.9**).

La influencia de la relación aglutinante-agregado en la porosidad de los morteros es bastante conocida. Por lo general, cuanto mayor es el contenido en arena en relación a la cantidad de aglutinante, mayor será la porosidad de la mezcla (Hayen et al. 2001).





**Figura 2.29.** Distribución de tamaño de poro determinada por porosimetría de intrusión de mercurio de las capas de mortero islámico (a) y romano (b).

Según esta relación, y los resultados de dosificación obtenidos para los morteros analizados (**tabla 2.5**), se esperarían unos morteros romanos más porosos que los islámicos. Sin embargo, estos datos de porosidad (**tabla 2.9**) no coinciden con esta tendencia, mostrando unos morteros romanos menos porosos debido a que el mayor contenido en agregado parece compensarse parcialmente con su mejor distribución de tamaño de partícula, más cercana al ideal que compacta con máxima densidad. Los resultados de distribución de tamaño de partícula ponen de manifiesto la capacidad de los romanos en la selección de las materias primas más adecuadas y, en definitiva, su excelente conocimiento en la tecnología de fabricación de morteros de cal (Robador 1998).

Debido a que los morteros de revestimiento constituyen un gran porcentaje de la superficie de muchos edificios, por varias razones, estos desempeñan un papel clave en la degradación de estas construcciones (Duffy et al. 1993). La porosidad influye de manera importante en el comportamiento de los morteros al estar directamente relacionada con sus propiedades mecánicas y de permeabilidad al vapor de agua (Brown et al. 1993). Los morteros muestran una gran influencia en el transporte de la humedad en los edificios, aspecto que se considera el factor clave en el deterioro de los mismos por precipitación de sales. La permeabilidad reduce de forma significativa el transporte de iones perjudiciales en la estructura de poros del mortero, ya que el agua puede evaporarse rápidamente a través de los poros. Las propiedades mecánicas de los morteros juegan un papel significativo en el caso de posibles movimientos en las paredes de los edificios. Morteros duros restringen los movimientos de las piezas de mampostería en lugar de acomodarlo al movimiento. Esto conduce a la acumulación de tensión en las paredes, que puede conducir a la ruptura de las piezas de piedra o ladrillo. Por este motivo, un mortero de revestimiento debe ser considerablemente más débil que los materiales circundantes para que pueda deformarse significativamente antes de su ruptura (Mosquera et al. 2002).

Tanto la porosidad total como la distribución del tamaño de poro van a determinar la permeabilidad de un mortero, de modo que solo poros con un diámetro mayor a un valor determinado contribuyen significativamente a la permeabilidad (Mehta & Manmohan 1980) y por tanto a la durabilidad. En este sentido, los resultados del estudio por porosimetría de intrusión de mercurio, indican que los morteros más permeables se produjeron en la ciudad de Sevilla durante la época romana que durante el período de dominación islámica.

#### 2.5.8. Resistencia a la compresión

Resultados de muchos experimentos han confirmado que se puede realizar una predicción aceptable de la resistencia de un mortero a partir de su porosidad,

observándose, como tendencia general, la resistencia de un mortero disminuye con el aumento de su porosidad (Fernandez et al. 2013).

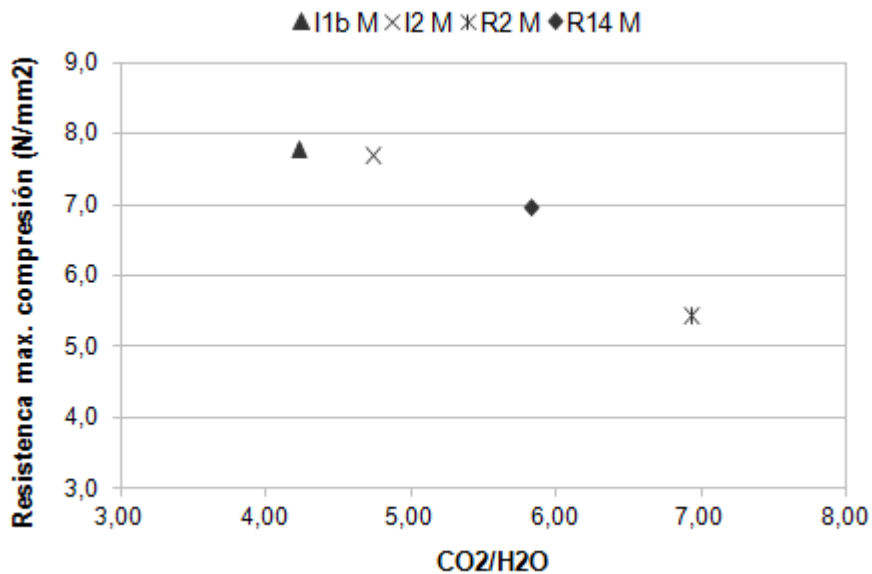
En la **tabla 2.10** se recogen los resultados de resistencia a la compresión de las muestras ensayadas siguiendo la normativa europea UNE EN 196:1 adaptada a las muestras bajo estudio. Por las particularidades de las mismas, únicamente se ha podido someter a este ensayo la capa más interna correspondiente al mortero de revestimiento, y no la de estuco por su escaso espesor.

<b>Muestra</b>	<b>Resistencia máxima compresión (N/mm<sup>2</sup>):</b>	<b>Porosidad total (%)</b>	<b>Macroporos (%)</b>
I1b M	7,8	39,5	26,4
I2 M	7,7	36,2	24,2
R14 M	7,0	35,6	36,8
R2 M	5,4	34,4	46,7

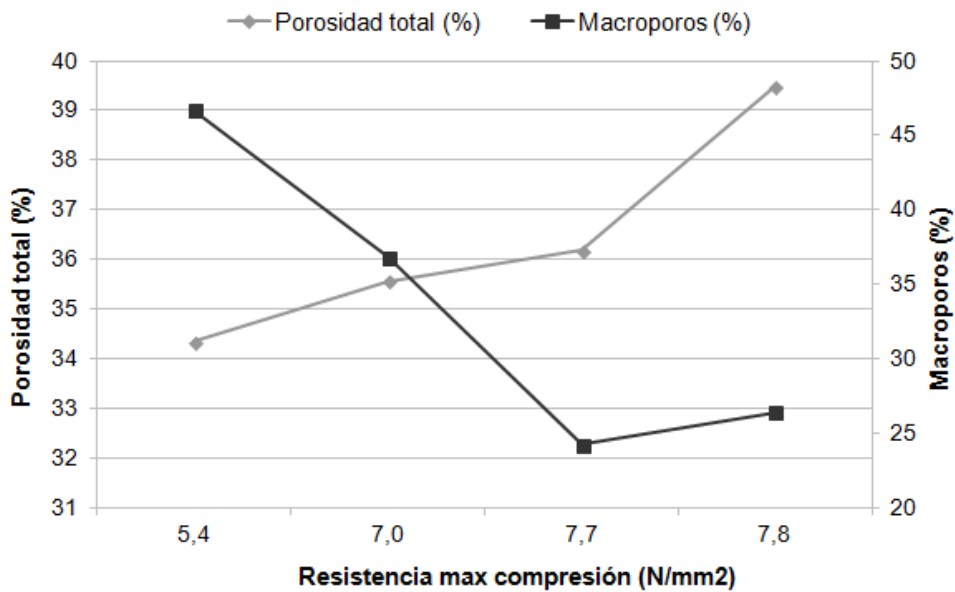
**Tabla 2.10.** Resistencia máxima a la compresión, porosidad total y % macroporos de algunas de las muestras analizadas.

Teniendo en cuenta las limitaciones del método de la forma ensayada y que el tamaño de las probetas influye de manera significativa en la medida de la resistencia (Drdácký 2007), los resultados de resistencia a la compresión muestran morteros romanos e islámicos con valores de resistencia máxima a la compresión aproximadamente del mismo orden de magnitud, aunque ligeramente superiores en el caso de estos últimos. Morteros con valores pequeños de inversa de la hidraulicidad, es decir, morteros que presentan un alto carácter hidráulico, les corresponden valores altos de resistencia mecánica, y viceversa (Moropoulou et al. 2003). En la **figura 2.30** se observan como los resultados de resistencia mecánica e inversa de la hidraulicidad de las muestras investigadas cumplen esta tendencia, mostrando valores mayores de resistencia a la compresión cuanto mayor es el carácter hidráulico del mortero analizado. Los valores de resistencia a la compresión para todos los morteros ensayados fueron inferiores a 8 MPa.

Considerando que la literatura más relevante indica valores de resistencia a compresión superiores a 9 MPa para morteros hidráulicos, las muestras pueden ser aceptadas como morteros con baja hidraulicidad (Robador et al. 2010). Esta clasificación coincide con la realizada a partir de los resultados obtenidos por ATD/TG, donde todas las muestras analizadas se identificaron como morteros típicos del cal con contenido en agua estructural asociada a los componentes hidráulicos  $\square$  4% (Moropoulou et al. 2003).



**Figura 2.30.** Resistencia compresión frente a inversa hidraulicidad



**Figura 2.31.** Relación resistencia a la compresión, porosidad total y % macroporos

Para morteros con los mismos componentes, se espera que su resistencia disminuya al aumentar su porosidad (Moropoulou et al. 2003). Sin embargo, en las muestras de mortero del Patio de Banderas estudiadas en este trabajo, no parece desprenderse una relación tan clara entre los valores de resistencia máxima a la compresión y de

porosidad total. Esto puede deberse al hecho de que el valor de resistencia también depende de la mayor o menor proporción de áridos presentes, de modo que a mayor contenido en árido, el porcentaje de poros de mayor tamaño aumenta (macroporos) produciendo una disminución en el valor de la resistencia (Rodríguez 2003). De esta forma, aunque las muestras romanas son menos porosas, su porcentaje mayor en macroporos produce una ligera disminución de la resistencia (**tabla 2.10 y figura 2.31**).

## **2.6. Conclusiones**

Tanto los estudios realizados mediante difracción de rayos X (DRX) como aquellos por fluorescencia de rayos X (FRX) indicaron que no existen diferencias significativas a nivel de composición química entre los estucos y morteros analizados. Tanto para las muestras islámicas como para las romanas, los materiales identificados son, principalmente, calcita y cuarzo, junto con feldespatos y micas en menor proporción. Estos resultados se corroboraron mediante el análisis de la muestras bajo microscopio petrográfico, que certifica el uso de calcita como el aglutinante empleado en todas las muestras analizadas (originalmente cal que carbonata para transformarse en calcita) en combinación con agregados correspondientes a áridos de río de los rellenos de la depresión del Guadalquivir (fragmentos de rocas ígneas y metamórficas procedentes del Macizo Ibérico, Zona de Ossa Morena).

Las proporciones aglutinante-agregado estimadas por análisis térmico (ATD-TG) mostraron que durante la época islámica se emplearon mayores cantidades de cal tanto en la elaboración de las capas de mortero, como en las de estuco. Estos resultados fueron confirmados a partir del cálculo de la pérdida de masa experimentada en las muestras después del ataque ácido, así como por los datos semi-cuantitativos obtenidos por la técnica de DRX y la observación bajo microscopio petrográfico. En todos los casos, la relación aglutinante-agregado empleada por los romanos se revela como más adecuada que la empleada por los islámicos, en la que el exceso de cal puede ser indicativo de un menos dominio del proceso de fabricación.

El estudio de la distribución de tamaños del agregado reveló una clara diferencia entre los fragmentos romanos e islámicos. Las muestras de mortero y estuco romano mostraron una gradación del tamaño de grano más adecuada, con curvas de distribución muy próximas, prácticamente coincidentes en algunos casos, a la curva ideal de Fuller. Por el contrario, en las muestras islámicas se observó un exceso de árido fino, solo compensado parcialmente en la fracciones de menor tamaño. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por microscopia petrográfica, que también reveló la presencia de nódulos de cal en las muestras de mortero islámico que indican

una mezcla insuficiente de los materiales durante la fabricación de estos morteros, y un declive del conocimiento sobre la fabricación de morteros de cal a lo largo del tiempo. La mejor distribución de tamaños del agregado identificada en los fragmentos romanos concuerda con los valores mayores de densidad, y menores de porosidad, identificados en los morteros romanos mediante porosimetría de intrusión de mercurio. A nivel del estudio microestructural de los fragmentos de revestimiento, esta técnica también proporcionó información sobre la distribución de tamaños de poros, mostrando unos morteros islámicos con una estructura porosa dominada por la presencia de microporos, mientras que en los romanos aparece un cierto equilibrio entre los micro y macroporos.

En definitiva, nos encontramos ante dos grupos de fragmentos de revestimiento que a pesar de estar datados en periodos muy diferentes (s. I a.C – s. I d.C. los romanos, y s. XI - XII los islámicos), están elaborados con materiales de las mismas características, aunque con procesos de elaboración y técnicas de ejecución diferentes. La mezcla más esmerada de los componentes del mortero, el menor contenido en cal y la selección más cuidada de la granulometría del árido (distribución de cantidades de tamaño de árido que aportan alta compacidad y mayor homogeneidad) pone de manifiesto un proceso de elaboración más cuidado por parte de los romanos, dando lugar a morteros menos porosos y de mayor densidad, pero más permeables por su mayor porcentaje de macroporos en su estructura. Ningún revestimiento, ya sea romano o islámico, puede considerarse hidráulico, y sus valores de resistencia a la compresión entra dentro de los límites esperados, aunque son ligeramente más resistentes los islámicos.

## Referencias

Abad Casal, L., 1982. *Pintura romana en España*. Universidad de Sevilla.

Abad, M. et al., 2005. Respuesta estratigráfica a la transgresión Tortonense en el Margen Pasivo de la Cuenca del Guadalquivir: datos preliminares. *Geogaceta*, 35, pp.1067–1070.

Aliatis, I. et al., 2010. Pigments used in Roman wall paintings in the Vesuvian area. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(11), pp.1537–1542.

Allen, J.E., 1956. Estimation of percentages in thin sections. Consideration of visual psychology: notes. *Journal of Sedimentary Petrology*, 26(2), pp.160–161.

Álvarez González, M.A. et al., 2006. *Vocabulario básico de construcción arquitectónica*, Universidad Politécnica de Valencia.



Arteaga, O., Schulz, H.D. & Roos, A.M., 1995. El problema de “Lacus Ligustinus”. Investigaciones geoarqueológicas en trono a las Marismas del Bajo Guadalquivir. In *Tartessos 25 años después, 1968-1993*. Jerez de la Frontera: Ayuntamiento de Jerez de la Frontera, pp. 99–135.

Barral, M.A., 2009. *Estudio geoarqueológico de la ciudad de Sevilla*, Sevilla: Universidad de Sevilla - Fundación Focus Abengoa.

Beltran, J., Izquierdo, R. & Escacena, J.L., 2007. El Cerro Marina: excavaciones del 1998-1999. In J. Beltrán & J. L. Escacena, eds. *Arqueología en el Bajo Guadalquivir. Prehistoria y Antigüedad de las Cabezas de San Juan*. Sevilla: Universidad de Sevilla - Ayuntamiento de las Cabezas de San Juan.

Borja, F. & Barral, M.A., 2005. Evolución histórica de la vega de Sevilla. Estudio de geoarqueología urbana. In *La catedral en la ciudad (1) Sevilla, de Astarté a San Isidro*. Sevilla: Aula Hernán Ruiz, pp. 5–36.

Bosworth, C.E., 1996. The Spanish Umayyads. In *The new Islamic dynasties*. New York: Columbia University Press, pp. 11–13.

Boynton, R.S., 1966. *Chemistry and technology of lime and limestone*, New York: John Wiley & Sons, Inc.

Brown, P.W. et al., 1993. Porosity/permeability relationship. In D. M. Roy et al., eds. *Concrete microstructure, porosity and permeability*. Washington, DC: Strategic Highway Research Program, National Research Council, pp. 43–75.

Cowper, A.D., 2000. *Lime and lime mortars*, Shaftesbury, Dorset: Donhead.

Dennison, J.M. & Shea, H.J., 1966. Reliability of visual estimates of grain abundance. *Journal of Sedimentary Petrology*, 36(1), pp.81–89.

Drdácký, M.F., 2007. Testing of historic mortars on non-standard small size specimens. In L. Binda, M. F. Drdácký, & B. Kasal, eds. *In situ evaluation and non-destructive testing of historic wood and masonry structures*. Praha.

Duffy, A.P., Cooper, T.P. & Perry, S.H., 1993. Reporting mortars for conservations of historic stone building in Trinity College, Dublin. *Materials Structure*, 26, pp.302–306.

Duran, A. et al., 2010. A thermal study approach to Roman age wall painting mortars. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 99, pp.803–809.

Duran, A. et al., 2010. Determination of Pigments and Binders in Pompeian Wall Paintings Using Synchrotron Radiation - High-Resolution X-Ray Powder Diffraction and Conventional Spectroscopy - Chromatography. *Archaeometry*, 52(2), pp.286–307.

Duran, A. et al., 2008. Study by thermal analysis of mortars belonging to wall paintings corresponding to some historical buildings of Sevillian art. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92(1), pp.353–359.

Eckel, E.C., 1928. *Cements, limes and plasters—their materials, manufacture and properties*, New York: John Wiley & Sons, Inc.

Elsen, J., Van Balen, K. & Mertens, G., 2012. Hydraulicity in historic lime mortars: a review. In J. Válek, J. J. Hughes, & C. J. W. Groot, eds. *Historic mortars: characterisation, assessment and repair*. Dordrecht: Springer, pp. 77–88.

Espinosa Gaitan, J. & Villegas Sanchez, R., 2000. La investigación científica aplicada a la caracterización de materiales y la selección de tratamientos. *PH Boletín*, 33, pp.120–130.

Estêvão, A. et al., 2006. Characterization of ancient mortars: present methodology and future perspectives. In *Workshop on chemistry in the conservation of Cultural Heritage: present and future perspective. Chairmen of the European Research Councils' Chemistry Committees*. Perugia.

Ettinghausen, R. & Grabar, O., 1987. The Umayyads and their art. In *The art and architecture of Islam*. New Haven, CT: Yale University Press, pp. 650–1250.

Eveno, M., Duran, A. & Castaing, J., 2010. A portable X-ray diffraction apparatus for in situ analyses of masters' paintings. *Applied Physics A*, 100(3), pp.577–584.

Fermo, P. et al., 2009. Painting and mortars from Villa Adriana, Tivoli (Rome, Italy). *e-Preservation Science*, 6, pp.169–173.

Fernandez, J.M. et al., 2013. Influence of nanosilica and a polycarboxylate ether superplasticizer on the performance of lime mortars. *Cement and Concrete Research*, 43, pp.12–24.

Fuller, W. & Thompson, S.E., 1907. The laws of proportioning concrete. *Transactions of the American Society of Civil Engineers*, 1053, pp.67–143.

Furlan, V. & Bissegger, P., 1975. Les mortiers anciens: histoire et essais d'analyse scientifique. *Revue suisse d'Art et d'Archéologie*, 32, pp.1–14.

Gadbery, L.M., 1993. Roman wall painting at Corinth: new evidence from east of the Theater. In T. E. Gregory, ed. *The Corinthian in the Roman Period*. Ann Arbor, pp. 47–64.

Galán, E. et al., 1989. Caracterización y origen de las facies glauconítica de la Cuenca del Guadalquivir. *Estudios Geológicos*, 45, pp.169–175.

Garofano, I., Robador, M.D. & Duran, A., 2014. Materials Characteristics of Roman and Arabic Mortars and Stuccoes from the Patio De Banderas in the Real Alcazar of Seville (Spain). *Archaeometry*, 4, pp.541–561.

Garófano, I., Robador, M.D. & Durán, A., 2013. Estudio material y microestructural de revestimientos arqueológicos romanos e islámicos del Patio de Banderas del Real Alcázar de Sevilla. In *X Congreso Ibérico de Arqueometría*. Castellón: Subdirección de Conservación, Restauración e Investigación IVC+R de CulturArts Generalitat.

Goldsworthy, H. & Zhu, M., 2009. Mortar studies towards the replication of roman concrete. *Archaeometry*, 51(6), pp.932–946.

Gotti, E. et al., 2008. A comparison of the chemical and engineering characteristics of ancient roman hydraulic concrete with a modern reproduction of vitruvian hydraulic concrete. *Archaeometry*, 50(4), pp.576–590.

Guiral Pelegrín, C. & San Nicolás Pedraz, M.P., 1998. *La pintura y el mosaico romanos en Hispania*, Addenda, UNED.

Hayen, R., Van Balen, K. & Van Gemert, D., 2001. The influence of production processes and mortar compositions on the properties of historical mortars. In *9th Canadian Masonry Symposium*. Canada: University of New Brunswick.

Holmes, S. & Wingate, M., 1997. *Building with lime*, London: Intermediate Technology Publications.

Jackson, M.D. et al., 2011. Building materials of the theatre of Marcellus, Rome. *Archaeometry*, 53(4), pp.728–742.

Juárez Badillo, E. & Rico Rodríguez, A., 2005. *Mecánica de suelos I: fundamentos de la mecánica de suelos*, Limusa, México.

Kühnel, E., 1965. Lo antiguo y lo oriental como fuente del arte hispánico islámico. *Al-Mulk*, 4, pp.5–21.

Kühnel, E., 1945. *Oriente y Occidente en el arte medieval*, Madrid: Instituto Diego Velázquez.

De la Torre, M.J., 2003. Morteros de restauración y morteros antiguos. Técnicas de estudio. In R. Villegas & E. M. Sebastián, eds. *Metodología de diagnóstico y evaluación de tratamientos para la conservación de los edificios históricos. Cuadernos Técnicos nº 8*. Consejería de Cultura, Junta de Andalucía, pp. 36–45.

Magalhães, A. & Veiga, R., 2009. Caracterización física y mecánica de los morteros antiguos. Aplicación a la evaluación del estado de conservación. *Materiales de Construcción*, 59(295), pp.61–77.

Martínez, I. et al., 2011. Análisis instrumental del recubrimiento de las paredes internas de dos silos del yacimiento neolítico de Benàmer. In P. Torregrosa, F. J. Jover, & E. Lopez, eds. *Mesolíticos y neolíticos en las tierras meridionales valencianas. Serie de trabajos varios, 112*. Servicio de Investigación Prehistórica del Museo de Prehistoria de Valencia, pp. 277–300.

Meggiolaro, V. et al., 1997. Contribution to studies on Roman wall painting materials and techniques in Greece: Corinth, the Southeast Building. In H. Bearat et al., eds. *International Workshop on Roman Wall Painting, Fribourg*. Fribourg, pp. 105–118.

Mehta, P.K. & Manmohan, D., 1980. Pores size distribution and permeability of hardened cement pastes. In *7th International Congress on the Chemistry of Cement*. Paris: Editions Septima, pp. 3, 1–5.

Menanteau, L., 1982. *Les Marismas du Guadalquivir, exemple du transformation d'un paysage alluvial au cours du Quaternaire récent*. Université de Paris-Sorbone, Paris.

Millán Sañudo, E.J., 2011. *La técnica parietal romana: análisis del proceso técnico mural romano en el área Vesubina*. Universidad de Sevilla.

Moropoulou, A. et al., 2003. Correlation of physicochemical and mechanical properties of historical mortars and classification by multivariate statistics. *Cement and Concrete Research*, 33, pp.891–898.

Mosquera, M.J., Benítez, D. & Perry, S.H., 2002. Pore structure in mortars applied on restoration: effect on properties relevant to decay of granite buildings. *Cement and Concrete Research*, 32, pp.1883–1888.

- Norman, D., 1971. *A history of building materials*, New York: Drake.
- Ontiveros-Ortega, E., Sebastián-Pardo, E. & Valverde-Espinosa, I., 1999. Deterioration in XI–XIV century Arab ramparts (Granada, Spain). *Materials and Structures*, 215, pp.45–51.
- Orihuela Uzal, A., 1995. Granada, capital del Reino Nazarí. In R. López Guzmán, ed. *La arquitectura del Islam Occidental*. Granada: Legado Andalusí, pp. 203–204.
- Pagès-Camagna, S. et al., 2010. Non-destructive and in situ analysis of Egyptian wall paintings by X ray diffraction and X ray fluorescence portable systems. *Applied Physics A*, 100(3), pp.671–681.
- Paniagua, J.R., 1996. *Vocabulario básico de arquitectura*, Cuadernos Arte Cátedra 4.
- Pellerin, F.M., 1980. La porosimetrie au mercure appliquée a l'étude géotechnique des sols et de roches. *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 106, pp.105–116.
- Rallo Gruss, C., 2003. La pintura mural hispano-musulmana. ¿Tradición o innovación? *Al-Qantara*, XXIV(1), pp.109–137.
- Robador, M.D., 1998. *Cal y Arquitectura*. Universidad de Sevilla.
- Robador, M.D., Perez-Rodriguez, J.L. & Duran, A., 2010. Hydraulic structures of the Roman Mithraeum house in Augusta Emerita, Spain. *Journal of Archaeological Science*, 37, pp.2426–2432.
- Rodríguez, C., 2003. Análisis porosimétrico de rocas ornamentales. In R. Villegas & E. M. Sebastián, eds. *Metodología de diagnóstico y evaluación de tratamientos para la conservación de los edificios históricos*. Cuadernos Técnicos, Junta de Andalucía.
- Rodriguez-Navarro, A.B. et al., 2006. Automatic crystal size determination in the micrometer range from spotty X-ray diffraction rings of powder samples. *Journal of the American Ceramic Society*, 89, pp.2232–2238.
- Rodriguez-Navarro, A.B., 2006. XRD2DScan: new software for polycrystalline materials characterization using twodimensional X-ray diffraction. *Journal of Applied Crystallinity*, 39, pp.905–909.
- Salvany, J.M. et al., 2001. Geología del Valle del Guadiamar y áreas colindantes. *Boletín Geológico y Minero*, 112, pp.57–68.

Sánchez-Moral, S. et al., 2010. Cinética de carbonatación de morteros experimentales de cal de tipo romano. *Materiales de Construcción*, 54(275), pp.23–38.

Siddall, R., 2006. Not a day without a line drawn: Pigments techniques. *infocus*, (2), pp.18–31.

Tabales Rodríguez, M.A., 2012. El subsuelo del Patio de Banderas entre los siglos IX a.C. y XII d.C. *Apuntes del Alcázar de Sevilla*, 13, pp.8–53.

Tabales Rodríguez, M.A., 2010. *Informe Proyecto General De Investigación Análisis Arqueológico Del Alcázar De Sevilla II Patio De Banderas. Fase I*, Sevilla.

Tabales Rodríguez, M.A., 2013. Origen y Alcázar islámico. *Apuntes del Alcázar de Sevilla*, 14, pp.94–107.

Tassios, T.P., 2007. Water supply of ancient Greek cities. *Water Science & Technology: Water Supply*, 7(1), pp.165–172.

Terry, R.D. & Chilingar, G. V, 1955. Percent coverage comparison charts. *Journal of Sedimentary Petrology*, 24(3), pp.229–234.

Vitruvius, M., 1999. Book VII. In *The ten books on architecture*. Cambridge - New York: Cambridge University Press.



## **Capítulo 3**

# **Pinturas murales romanas (s. I a.C. – s. I d.C.) e islámicas (s XI – XII d.C.) del Patio de Banderas del Real Alcázar de Sevilla. Naturaleza de los pigmentos y su color**

### **3.1. Introducción**

Desde la prehistoria, y durante toda la historia de la humanidad, los pigmentos y colorantes se han empleado para crear las manifestaciones culturales asociadas a las diferentes civilizaciones (Chalmin et al. 2008; Forment et al. 2008; San Andrés et al. 2010; Garofano et al. 2011). Por la belleza de su colorido, y en algunos casos por las dificultades en su obtención, algunos de estos pigmentos estuvieron relacionados de forma simbólica con el poder, el estatus social y la situación económica, llegando a convertirse, en algunos casos, en un importante artículo de comercio (San Andrés et al. 2010).

Una de las cuestiones más importantes en el estudio de las obras de arte pintadas, como por ejemplo la pintura mural, es determinar la naturaleza de los pigmentos utilizados para crear estas decoraciones (Duran, Castaing, et al. 2010). En el arte de la pintura, las ideas y visiones humanas se materializan a través del color. El color puede considerarse tanto como una percepción sensorial, como un fenómeno físico, pero, sin duda, éste está directamente relacionado con el carácter químico y estructural de la materia (Hradil et al. 2003). El color es un elemento básico de la percepción humana, que se podría definir como la impresión creada en el cerebro debido a las diferentes radiaciones que le llegan al ojo tras la interacción de la radiación electromagnética (luz) con la materia en el espectro visible (380-780 nm). El coeficiente espectral  $R(\lambda)$  se puede definir como la huella dactilar de cada color, y representa el porcentaje de la

radiación reflejada para una longitud de onda dada. El coeficiente de reflectancia espectral contiene información acerca de la longitud de onda dominante y la cromaticidad de los pigmentos (Malacara 2002; Orfanakos 2004; Kartsonaki et al. 2007).

Los romanos fueron grandes conocedores del arte, gracias en parte a la herencia recibida de los maestros griegos como Apeles (siglo IV a.C) tras la invasión romana y ocupación de Grecia en el año 146 antes de Cristo. El escritor latino Plinio el Viejo (23-79 d.C.) ofrece un recuento extenso en su obra *Historia Natural* de los orígenes y la historia del arte, además de discutir los pigmentos y las técnicas conocidos hasta la época. Gran parte de esta información técnica la adquirió de la obra *De lapidibus* del filósofo griego Teofrasto (372-287 a.C) y también de la obra del arquitecto romano Vitrubio (80 -15 a.C) que discutió específicamente los materiales y técnicas de la pintura mural (Siddall 2006).

La técnica y pigmentos usados por los antiguos romanos para decorar paredes constituyen una temática de gran interés para los investigadores. La excelente discusión en Bearat (1997) donde se realiza un análisis comparativo de las pinturas murales de Pompeya y de otros yacimientos romanos en Suiza, y a su vez estos con los escritos de Plinio y Vitrubio, abrió la puerta al debate sobre la gama de colores disponibles para los autores romanos (Bearat 1996; Siddall 2006). Sobre pintura mural romana se han realizado una gran cantidad de estudios por toda Europa, como por ejemplo en Italia, Francia, Inglaterra y España (Siddall 2006; Duran, Jimenez De Haro, et al. 2010; Duran, Perez-Rodriguez, et al. 2011). En los monumentos hispanos con iconografía islámica se han encontrado evidencias de decoraciones murales, sin embargo, éstas pinturas no se han estudiado de forma amplia desde un punto de vista científico (Rallo Gruss 2003; Duran, Perez-Rodriguez, et al. 2011). La paleta empleada en la ornamentación de los edificios islámicos es dicromática (generalmente de color rojo y blanco) y su diseño es geométrico y repetitivo. Como resultado es un método rápido de decoración (Manzano et al. 2000; Rallo Gruss 2003; Duran, Perez-Rodriguez, et al. 2011).

La aplicación de técnicas y métodos de análisis físico-químicos para la identificación de pigmentos en restos arqueológicos es crucial para la comprensión profunda de los materiales empleados por el artista, de la técnica de preparación y aplicación del color, así como de la disponibilidad de los pigmentos en determinadas épocas y localizaciones (Mazzocchin et al. 2003; Mazzocchin et al. 2004; Duran, Perez-Rodriguez, et al. 2011; Garofano et al. 2011; Cheilakou et al. 2014). Asimismo, los datos físico-químicos aportan una valiosa información desde el punto de vista de la protección, ya que la identificación de compuestos de alteración puede contribuir significativamente a la selección y empleo de los procedimientos de conservación más

adecuados (Appolonia et al. 2009; Aguayo et al. 2011; Moretto et al. 2011; Corso et al. 2012).

Para obtener toda esta información se disponen de diferentes métodos de análisis (Appolonia et al. 2009; Iordanidis et al. 2011; Cheilakou et al. 2014), donde por lo general se requiere de la aplicación de técnicas analíticas complementarias (Bacci et al. 2003). Muchas de estas técnicas aportan resultados muy precisos a partir de una mínima toma de muestra, sin embargo, en el campo del Patrimonio Histórico los objetos bajo estudio constituyen obras de arte únicas. Así, para mantener el valor artístico de la obra, el muestreo destructivo no debe generalizarse sino estar limitado a casos particulares, minimizando así su uso (Bacci 1995; Duran, Perez-Rodriguez, et al. 2011). En este sentido se busca emplear técnicas no invasivas como la fluorescencia de rayos X (FRX) o la espectroscopia Raman y FTIR (Duran, Perez-Rodriguez, et al. 2011); que permiten realizar in-situ los análisis de forma rápida y sin incurrir en daños al objeto bajo estudio (Cheilakou et al. 2014). La espectroscopia de reflectancia por fibra óptica (FORS), fluorescencia de rayos X (FRX) y espectroscopia Raman son algunas de las técnicas no destructivas más adecuadas, y más ampliamente utilizadas, en la investigación de pigmentos empleados en la ejecución de las pinturas murales (Perardi et al. 2003; Appolonia et al. 2009; Cheilakou et al. 2014). Por otra parte, la disponibilidad de equipos portátiles hace posible la aplicación de estas técnicas para investigaciones in-situ (Bacci et al. 2003). En los últimos años se han publicado trabajos de investigación dedicados a la caracterización de pinturas murales con FORS (Oltrogge 2008; Appolonia et al. 2009; Cheilakou et al. 2014), Raman (Aguayo et al. 2011) o FRX (Hein et al. 2009; Duran, Perez-Rodriguez, et al. 2011; Corso et al. 2012), no obstante, hay que destacar que las técnicas portátiles no pueden garantizar una caracterización completa de la paleta cromática si se usan de forma individualizada, ya que cada técnica sufre de alguna limitación (Appolonia et al. 2009).

Las espectroscopias de carácter vibracional, como la espectroscopia de IR (FTIR) o micro-Raman, se usan ampliamente en el estudio del patrimonio (Aguayo et al. 2011). Estas técnicas espectroscópicas permiten la identificación de los pigmentos, a partir de la información que aportan sobre los niveles de vibración característicos de los diferentes compuestos presentes, con la ventaja de ser técnicas con alta selectividad y muy buena sensibilidad (Garofano et al. 2011). Todas las transiciones entre niveles moleculares de vibración no están permitidas. Algunas transiciones pueden aparecer solo en el espectro infrarrojo, algunas solo en el Raman, algunas en ambos espectros en frecuencias coincidentes, y otras no pueden observarse en ninguno de los dos espectros. Las transiciones IR, o Raman, permitidas o prohibidas está determinadas por las reglas de selección. En moléculas con baja simetría, la mayoría de los modos de vibración aparecen tanto en el infrarrojo como en el espectro Raman, pero normalmente con muy diferentes intensidades, ya que el cambio de polarizabilidad

para una vibración (regla de selección requerida para la dispersión Raman) difiere del cambio de momento dipolar (regla de selección necesaria para la absorción IR) para la misma (Czernuszewick & Spiro 1999). Así, la información obtenida por espectroscopia Raman e IR no son idénticas pero sí complementarias (Clark & Mirabaud 2006; Franquelo et al. 2009). En los últimos años, la espectroscopia micro-Raman se ha convertido en una herramienta muy útil para el análisis de obras de arte debido a su reproducibilidad y sensibilidad, que se asocian al carácter no destructivo de la técnica y su rapidez en el tiempo de medida (Hayez et al. 2004; Bersani et al. 2006). Sin embargo, uno de los principales inconvenientes de la espectroscopia Raman es el fenómeno de fluorescencia, que puede llegar a impedir la identificación del pigmento por la fluorescencia del aglutinante o de la propia materia colorante. Esto unido a que hay algunos pigmentos que no producen una señal Raman detectable (Bruni et al. 1999; Sánchez Vizcaíno et al. 2005), hace que en ocasiones sea necesario complementar esta técnica micro-Raman con otras que permitan la caracterización completa de la paleta de colores utilizada (Duran, Franquelo, et al. 2011).

Una buena alternativa a estas técnicas de análisis es la espectroscopia de reflectancia con fibra óptica (FORS). Esta técnica permite realizar un amplio estudio de las pinturas murales gracias a la rápida adquisición de datos, que posibilita la caracterización de los pigmentos presentes de forma eficaz (Dupuis et al. 2002). Asimismo, esta técnica es más simple y versátil presentando mayores ventajas para ser usada en investigaciones in-situ (Bacci et al. 2003). No obstante, la espectroscopia FORS tiene limitaciones; no proporciona información sobre la estratigrafía cuando hay varias capas de pigmentos, ni sobre la presencia de aglutinantes orgánicos. Además, en ocasiones no es concluyente en la identificación de pigmentos, particularmente en aquellas situaciones en la que dos o más aparecen mezclados (Appolonia et al. 2009; Cheilakou et al. 2009). El análisis FORS se ha llevado a cabo en varias pinturas, sin embargo la aplicación de esta herramienta en la investigación de la pintura mural aún es limitada, y se concentran principalmente en frescos de la Edad Media y el Renacimiento (Cheilakou et al. 2014).

En algunos trabajos dedicados al estudio de pinturas murales, la caracterización de las mismas se ha realizado empleando de forma combinada varias técnicas analíticas que incluyen FRX o FORS y espectroscopia Raman. La fluorescencia de rayos X (FRX) se utiliza en el análisis de pintura mural para obtener la composición elemental de las distintas partes de la obra, dando así una identificación indirecta de los pigmentos presente a partir de la identificación de elementos claves (Appolonia et al. 2009; Eveno et al. 2010; Cheilakou et al. 2014). Sin embargo, la FRX no permite la detección de elementos ligeros como el hidrógeno, el carbono, oxígeno, sodio, etc., no pudiendo distinguir compuestos con el mismo contenido en elementos pesados. Esta limitación se puede superar mediante la combinación de la FRX con la difracción de rayos X (DRX), aplicadas ambas técnicas en el mismo punto. La combinación de

ambas técnicas permite un amplio conocimiento de los materiales presentes a partir de la determinación de las diferentes fases presentes y de su microestructura (Eveno et al. 2010). Debido a la necesidad en el campo del patrimonio de realizar análisis no destructivo e in situ, en el laboratorio del Centre de Recherche et de Restauration des Musees de France (C2RMF) se diseñó un equipo en el que se combina la FRX y la DRX en el mismo aparato (Gianoncelli et al. 2008; Duran et al. 2009). El sistema DRX requiere de un alineamiento muy cuidadoso de sus dispositivos, y que su posición respecto al sistema de detección de rayos X sea altamente reproducible, lo que limita su aplicación al análisis de superficies relativamente grandes y planas. La DRX permite determinar solo la presencia de aquellas fases en cantidad suficiente para dar una buena relación señal-ruido, y que no sean especialmente amorfas. Muy pocos equipos de DRX portátil están disponibles actualmente en los laboratorios de investigación a nivel mundial (Duran, Perez-Rodriguez, et al. 2011).

### **3.2. Objetivos**

El objetivo principal del presente estudio es el análisis de una selección de fragmentos de pintura mural romana e islámica procedente de la excavación arqueológica del Patio de Banderas del Real Alcázar de Sevilla. Estos fragmentos fueron extraídos durante las campañas realizadas en el año 2010 y 2012 y están datados entre el siglo I a.C. y el siglo I d.C. los romanos, y en el siglo XI d.C. los de época islámica. Mientras que se han publicado una gran cantidad de trabajos de investigación en relación con la identificación de pigmentos de época romana, la información analítica existente sobre pinturas murales islámica en España es bastante escasa. Así, el presente trabajo se presenta como uno de los primeros dedicados al estudio de ambas pinturas murales, romanas e islámicas, descubiertas en la ciudad de Sevilla dentro de un mismo emplazamiento (Patio de Banderas). El análisis físico-químico de estas pinturas murales aporta información sobre la gama de pigmentos disponibles a escala local en esta región del sur peninsular, su evolución en el tiempo así como una mayor comprensión sobre las técnicas de ejecución empleadas, que puede considerarse de gran interés para conservadores, restauradores, historiadores del arte y arqueólogos.

Para el análisis de estas pinturas murales se emplearon dos metodologías diferentes basadas en la combinación de varias técnicas de análisis (a) espectroscopia FTIR y espectroscopia micro-Ramana como técnicas de laboratorio, y (b) equipos portátiles de espectroscopia de reflectancia visible (FORS) y FRX-DRX. La interpretación de los espectros FORS se discute en detalle para explorar el potencial de esta técnica y su combinación con otras técnicas de análisis. Con este estudio se intenta establecer el acoplamiento de técnicas de análisis, en su mayoría de carácter no destructivo, como una metodología adecuada para la determinación de grupos aniónicos, fases

cristalinas, estructura y composición química elemental que permita una caracterización de los pigmentos empleados. En este sentido, es la primera vez que se estudian pinturas murales combinando técnicas como FORS y DRX, por lo que el estudio resulta muy esclarecedor respecto a la viabilidad y compatibilidad de las diferentes técnicas analíticas.

### 3.3. Materiales y métodos

Los fragmentos de pintura mural estudiados en este trabajo proceden de la excavación arqueológica del Patio de Banderas del Real Alcázar de Sevilla. Estos fragmentos han sido recuperados a lo largo de las diferentes fases en las que se ha abordado el Proyecto General de Investigación: “*Análisis Arqueológico del Alcázar de Sevilla II*”.

En la campaña arqueológica del año 2010 del Patio de Banderas se recuperaron una serie de restos de pintura mural romana e islámica. Más concretamente 11 fragmentos romanos y 3 islámicos (**tabla 2.2 y 2.3**). Estos fragmentos son los mismos que se estudiaron en el capítulo anterior centrado en el análisis de los morteros de revestimiento y estucos que sirven de soporte para estas pinturas. Estos fragmentos, como ya se indicó en el apartado de materiales y métodos del capítulo anterior, están datados en periodo de cambio de Era (siglo I a.C. - siglo I d.C.) en el caso de los fragmentos romanos, y en los siglos XI - XII para los islámicos. La pintura (capa final de color) de estos fragmentos ya fueron analizadas mediante técnicas de fluorescencia y difracción de rayos X con un equipo portátil, junto con otras técnicas complementarias, en un estudio previo (Duran, Perez-Rodriguez, et al. 2011). Aprovechando la disponibilidad de las muestras, en esta parte de la investigación se plantea el estudio de estas mismas pinturas mediante el empleo exclusivo de técnicas espectroscópicas, más concretamente espectroscopia micro-Raman y FTIR, que permita validar este método de análisis para el estudio de pigmentos.

El análisis Raman de los pigmentos se realizó directamente sobre los fragmentos bajo estudio empleando el espectrómetro Raman Horiba Jobin-Yvon Lab-Ram HR 800 de alta resolución. En los análisis se utilizaron dos tipos de fuente láser, uno verde a 532,1 nm y otro rojo a 784,6 nm. El espectrómetro tiene un microscopio confocal acoplado permitiendo análisis puntuales en áreas muy restringidas. Por su parte, los espectros FTIR fueron tomados con un espectrómetro Jasco FT-IR-6200 FV con Detector DTGS en el rango 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  en modo transmisión. Para llevar a cabo estas medidas, previamente, se tomó una pequeña muestra de pigmento de los diferentes fragmentos analizados, para posteriormente molerla y comprimirla en una pastilla de KBr (transparente a la radiación infrarroja).



La recuperación en la campaña arqueológica del Patio de Banderas del año 2012 de una gran cantidad de fragmentos de pintura mural de época romana dio la posibilidad de profundizar en el estudio de la paleta cromática empleada en las decoraciones murales romanas en este emplazamiento. Teniendo en cuenta que se contaba con una gran cantidad de fragmentos de pintura mural (**figura 3.1**), se realizó una selección de piezas lo más representativa posible de las diferentes tonalidades de color observadas. Se intentó abarcar toda la variedad cromática aparecida en el conjunto de fragmentos de la excavación, de tal manera que pudieran aportar datos significativos sobre su composición y técnicas de aplicación. En este estudio, en total, se han analizado 29 fragmentos de diferente variedad cromática y decoración extraídos de las unidades estratigráficas (UE) 2081, 2122, 2127, 2129, 2130, 2204, 2222, 2226 y 2228. Estas unidades están descritas como relleno de colmatación asociado al derrumbe y amortización del edificio republicano producido entre el siglo I y II d.C. (**tabla 3.3**), lo que hace pensar que los fragmentos de pintura mural aquí encontrados correspondan a materiales del propio edificio empleados como relleno en su colmatación. De esta forma, y al igual que los fragmentos de pintura mural romana de la campaña del año 2010, estos nuevos fragmentos de pintura mural (**tabla 3.4**) también están relacionados con la construcción y remodelación del edificio republicano, y por tanto, datados igualmente en periodo de cambio de Era (siglo I a.C. - siglo I d.C.).



**Figura 3.1.** Parte de los fragmentos de pintura mural romana extraídos de la excavación arqueológica del Patio del Banderas durante la campaña del año 2012.

<b>UE</b>	<b>Localización</b>	<b>Cronología</b>	<b>Interpretación</b>
2081	SE XVII, Sector E, F, G, H	Final s. V - Inicio s. VI	Relleno amortizado del muro UE2099 y sobre el que se cimienta la fosa perdida la UE2054. Se localiza al sur de la UE 2020 y 2054
2122	SE XVII Sector A, B, E, F, G, H, J	Siglos II - IV	Probable relleno de colmatación y elevación de cotas para eliminar niveles del sótano del edificio republicano
2127	SE XVII Sector N, J	Siglos II - III	Relleno de colmatación de la estancia al sur de la UE 2099 y al este de la UE 2126. Se interpreta como derrumbe de la edificación republicana sobre el pavimento UE 2140
2129	SE XVII Sector L, O	Siglos II - III	Bolsa de material constructivo formado por restos de estuco y revestimientos parietales
2130	SE XVII Sector I, M	Siglos II - III	Acumulación de material constructivo como posible derrumbe del muro UE 2126 al oeste. Parece servir de asiento a la estructura UE 2123
2204	SE XVIII Sector C, D, G, H	Siglo V	Relleno de colmatación y elevación de cotas desde las estructuras romanas. Parte de derrumbe como la UE 2222
2222	SE XVIII Sector H	Siglo III	Relleno de colmatación y derrumbe de las estructuras de habitación del edificio republicano
2226	SE XVIII Sector C, D, G, H	Siglo III	Relleno de escombros como colmatación de las estancias del edificio republicano con su propia destrucción. Presenta acumulación de escombros y estucos
2228	SE XVIII		

**Tabla 3.3.** Interpretación, localización en la excavación y datación (cronología) de las unidades estratigráficas (UE) de las que se han extraídos los fragmentos de pintura mural romana de la campaña arqueológica 2012.



**M18**  
UE 2226  
*SE XVIII - C,D,G,H*



**M20**  
UE 2226  
*SE XVIII - C,D,G,H*



**M37**  
UE 2226  
*SE XVIII - C,D,G,H*



**M39**  
UE 2226  
*SE XVIII - C,D,G,H*



**M44**  
UE 2226  
*SE XVIII - C,D,G,H*



**M53**  
UE2222  
*SE XVIII - H*



**M54**  
UE2222  
*SE XVIII - H*



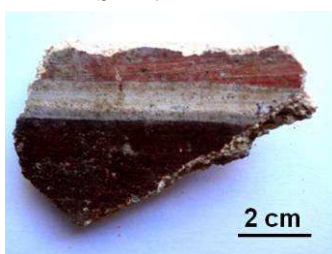
**M55**  
UE2222  
*SE XVIII - H*



**M56**  
UE2222  
*SE XVIII - H*



**M57**  
UE2222  
*SE XVIII - H*



**M67**  
UE2222  
*SE XVIII - H*



**M68**  
UE2222  
*SE XVIII - H*

**Tabla 3.4.** Fragmentos de pintura mural romana extraídos durante la campaña del año 2012 de la excavación arqueológica del Patio de Banderas. Piezas datadas entre el siglo I a.C y el siglo I d.C (cambio de Era).



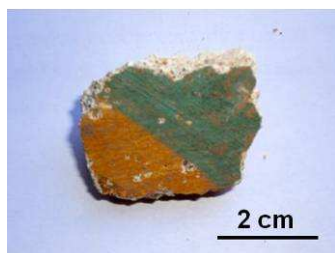
**M81**  
UE 2228  
*SE XVIII*



**M86**  
UE 2127  
*SE XVII - N,J*



**M91**  
UE 2127  
*SE XVII - N,J*



**M96**  
UE 2127  
*SE XVII - N,J*



**M101**  
UE 2127  
*SE XVII - N,J*



**M106**  
UE 2130  
*SE XVII - I,M*



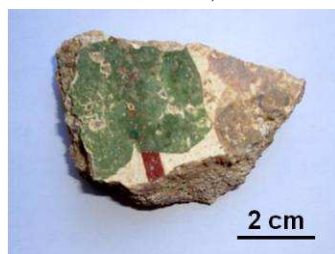
**M112**  
UE 2130  
*SE XVII - I,M*



**M114**  
UE 2130  
*SE XVII - I,M*



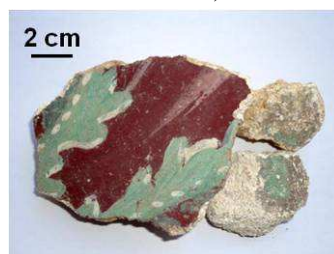
**M115**  
UE 2130  
*SE XVII - I,M*



**M119**  
UE 2130  
*SE XVII - I,M*



**M121**  
UE 2130  
*SE XVII - I,M*



**M132**  
UE2081  
*SE XVII - E,F,G,H*

**Tabla 3.4 (continuación).** Fragmentos de pintura mural romana extraídos durante la campaña del año 2012 de la excavación arqueológica del Patio de Banderas. Piezas datadas entre el siglo I a.C y el siglo I d.C (cambio de Era).

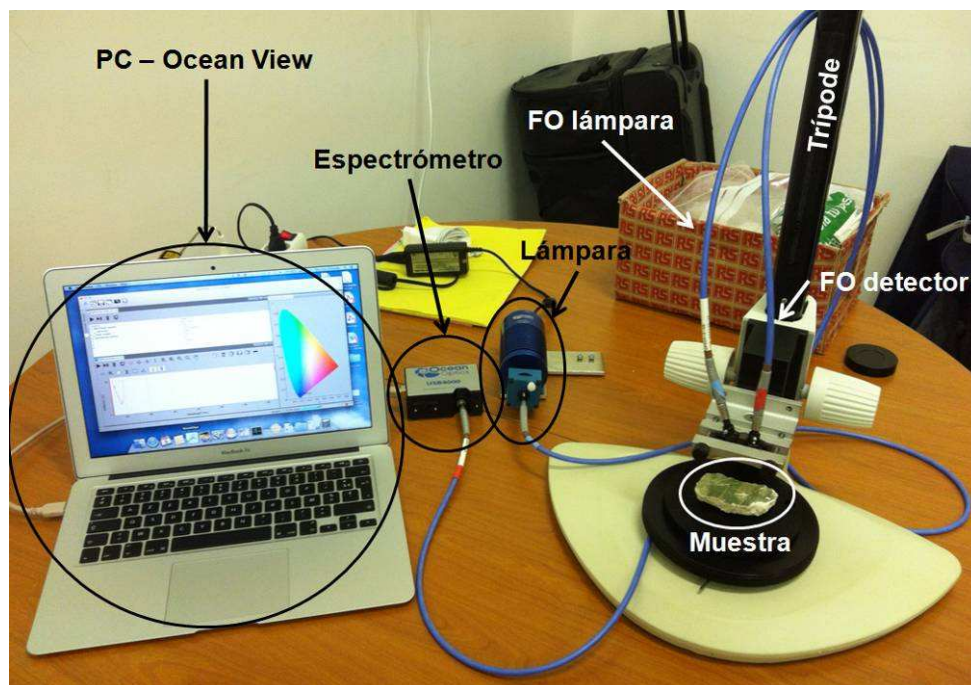




**Tabla 3.4 (continuación).** Fragmentos de pintura mural romana extraídos durante la campaña del año 2012 de la excavación arqueológica del Patio de Banderas. Piezas datadas entre el siglo I a.C y el siglo I d.C (cambio de Era).

Para el estudio e identificación de los pigmentos presentes en este conjunto de muestras se emplearon técnicas de rayos X (FRX y DRX) en combinación con la espectroscopia de reflectancia visible por fibra óptica (FORS → Fiber Optic Reflectance Spectroscopy). El análisis de estos pigmentos se llevo a cabo en las instalaciones del Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (CNRS - Université Pierre et Marie Curie) como parte del trabajo desarrollado durante la estancia de investigación realizada en París. El aparato portátil de DRX y FRX, desarrollado en el Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), se basa en un ánodo de cobre como fuente de rayos X (700  $\mu\text{m}$  y 40 kV) que produce un haz de 4 mm de diámetro que impacta sobre la muestra a un ángulo de 10° (Pagès-Camagna et al. 2010). La señal de difracción se recoge sobre una placa radiográfica ("imaging plate") que actúa como un detector 2D. Posteriormente, con el software de uso libre FIT2D, la imagen bidimensional se transforma en el tradicional diagrama de DRX unidimensional. Para la señal de FRX se emplea un detector Silicon Drift. El detector se colocó a una distancia de 2,5 cm respecto de la muestra. Por su parte, los análisis FORS se llevaron a cabo con un equipo montado con los siguiente elementos (**figura 3.3**): espectrómetro de fibra óptica Ocean Optics modelo USB 4000 - FL capaz de operar entre 200 - 1100 nm con una resolución óptica aproximada de

1,5 nm FWHM (Full Width at Half Maximum), una lámpara de luz halógena Ocean Optics modelo HL-2000 y un par de fibras ópticas Ocean Optics tipo RS monocoil acopladas a la fuente de luz y al detector (espectrómetro) para iluminar y recolectar la señal luz reflejada respectivamente.



**Figura 3.3.** Equipo de reflectancia visible por fibra óptica (FORS) del Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (CNRS - Université Pierre et Marie Curie, París).

El dispositivo de fibras ópticas fue montado sobre un trípode quedando en posición normal y a una distancia óptima de 4 cm de la superficie de las muestras a analizar, y en una configuración de 45° entre sí para evitar la reflectancia especular. El área de análisis abarca aproximadamente unos 2 mm, y un tiempo de adquisición de los espectros instantáneo. El espectrómetro fue calibrado usando un blanco estándar proporcionado por la propia casa Ocean Optics con una reflectancia garantizada del 98%. El control del espectrómetro y el tratamiento de datos se llevó a cabo mediante el programa informático Ocean View.

La combinación de estas técnicas permitió identificar de forma totalmente no destructiva la composición química y mineralógica de los pigmentos empleados, y además describir de forma objetiva el color asociado a los mismos permitiendo establecer una relación entre éste y la naturaleza del pigmento.

### 3.4. Resultados y discusión

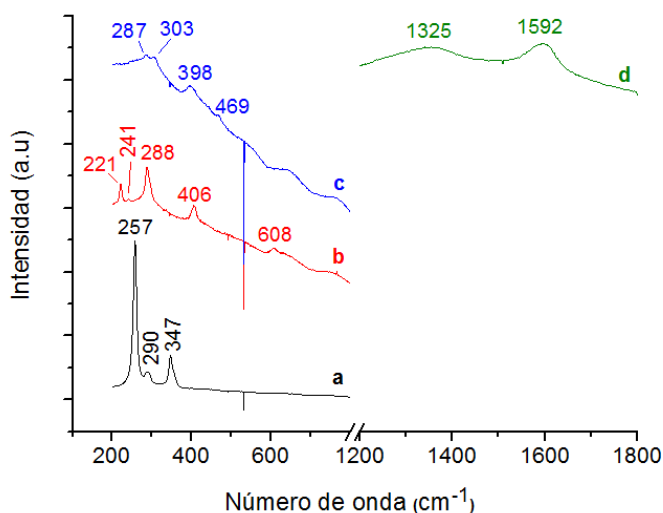
#### 3.4.1. Pinturas murales romanas e islámicas (campana arqueológica 2010). Estudio de pigmentos mediante técnicas espectroscópicas

A continuación se presentan los resultados del estudio espectroscópico (micro-Raman + FTIR) de las pinturas murales romanas e islámicas recuperadas en la campaña arqueológica del Patio de Banderas del año 2010. Estas pinturas corresponden a la capa final de color depositada sobre los morteros de revestimiento y estucos de los diferentes fragmentos que ya fueron analizados de forma rigurosa en capítulo anterior de esta tesis. Los resultados obtenidos en este capítulo concuerdan con los obtenidos en el trabajo de investigación realizado por Duran et al. 2011 sobre la caracterización de los pigmentos presente en estas mismas pinturas murales empleado las técnicas de FRX-DRX portátil, espectroscopia Raman, microscopía óptica y SEM-EDX (Duran, Perez-Rodriguez, et al. 2011)

##### 3.4.1.1. Espectroscopia micro-Raman

En los fragmentos de color rojo correspondientes a la pintura mural romana, la espectroscopia micro-Raman revela el uso de dos pigmentos diferentes para esta tonalidad. Por un lado, se observan bandas asociadas a la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (227, 245, 294, 409 y  $610\text{ cm}^{-1}$ ) (Burgio & Clark 2001; Edreira et al. 2003) en el espectro de la muestra R5, mientras que en la muestra R10 se identifica al cinabrio ( $\text{HgS}$ ) como el pigmento responsable del color rojo gracias a la aparición de sus bandas características a 257, 290 y  $347\text{ cm}^{-1}$  (**figura 3.4.a**). En época romana era especialmente conocido el cinabrio de origen español, donde se localizan las minas más importantes de este mineral de todo el imperio. Esto hace pensar, que el cinabrio utilizado en estas pinturas murales tenga un origen natural (Duran, Jimenez De Haro, et al. 2010).

En el caso de la pintura mural islámica, solo se identifica hematita en las zonas de color rojo de los fragmentos islámicos analizados (**figura 3.4.b**), revelando el uso de un único pigmento rojo. En las muestras islámicas, a parte del color rojo, el único otro color que se detecta es el blanco. Para este color, la espectroscopia Raman revela el uso de calcita con bandas a 277, 710, y  $1083\text{ cm}^{-1}$  (Aliatis et al. 2010) como el pigmento blanco empleado, tanto en la pintura mural islámica como en la romana. En el color amarillo de la muestra romana R2, la presencia de bandas a 287, 303, 398, y  $469\text{ cm}^{-1}$  indican el uso de goethita ( $\text{FeOOH}$ ) como pigmento de color amarillo (**figura 3.4.c**). Los pigmentos rojos y amarillos naturales a base de hierro son los más comúnmente empleados a lo largo de toda la historia. Estos pigmentos contienen hematita y goethita que actúan como cromóforos responsables del color rojo y amarillo respectivamente.



**Figura 3.4.** Espectro Raman correspondiente al cinabrio R10 rojo (a), hematita A1 rojo, (d), goethita R2 amarillo (c) y negro de carbón R14 negro (d) (Garofano et al. 2011).

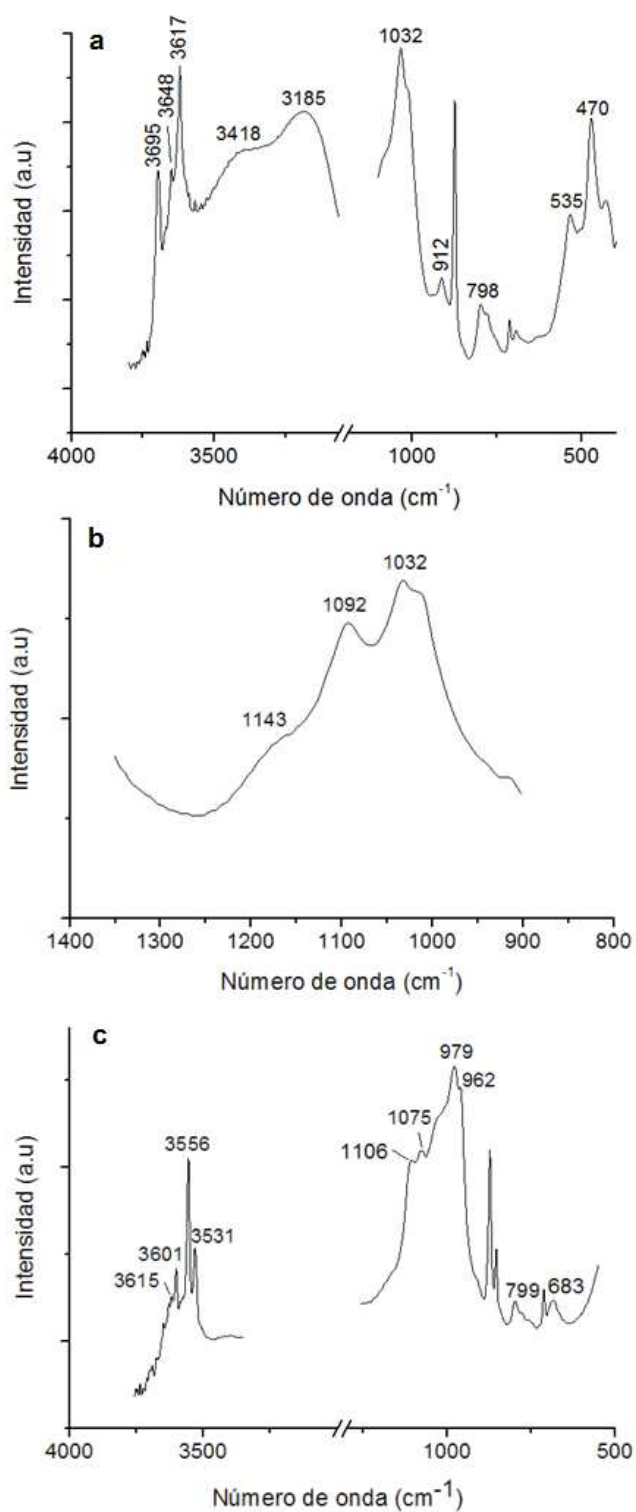
El espectro Raman de la muestra romana R14 de color negro muestra unas bandas relativamente anchas centradas en torno a 1325 y 1592  $\text{cm}^{-1}$  (**figura 3.4.d**). La forma de estas bandas es característica de un pigmento negro basado en carbón amorfo (Burgio & Clark 2001; Duran, Jimenez De Haro, et al. 2010; Duran, Franquelo, et al. 2011) conocido como negro de humo. Es un pigmento de origen vegetal, a diferencia del negro de hueso obtenido de la incineración de huesos o marfil.

El pigmento verde de la muestra romana R12 no pudo identificarse debido a que la débil señal Raman de este pigmento queda enmascarada por la propia fluorescencia de este material.

#### 3.4.1.2. Espectroscopia FTIR

Con el fin de complementar la información proporcionada por la espectroscopia micro-Raman, los fragmentos de pintura mural se analizaron por espectroscopia FTIR (**figura 3.5**). Los resultados obtenidos por FTIR concuerdan con los de micro-Raman, y además permiten identificar la presencia de otros compuestos que forman parte de los pigmentos ocre, así como la caracterización del pigmento verde de la muestra R12 donde la espectroscopia micro-Raman presentaba cierta limitación.





**Figura 3.5.** Espectros FTIR de los fragmentos (a) R2 amarillo, (b) R10 rojo y (c) R12 verde (Garofano et al. 2011).

Bandas asociadas a las arcillas (iones hidroxilo: 3695, 3648, 3617, y 3418  $\text{cm}^{-1}$ ), agua (3185  $\text{cm}^{-1}$ ), y grupos aluminosilicatos y silicatos (1032  $\text{cm}^{-1}$ ) se detectaron mediante FTIR en las muestras romanas de color rojo R5 y R10, y en la amarilla R2 (**figura 3.5.a**).

En estas muestras, la hematita se reconoce por la presencia de bandas de absorción a 798, 535, y  $\approx 470 \text{ cm}^{-1}$ , y la goethita por las bandas a 912 y 798  $\text{cm}^{-1}$  (Edreira et al. 2001; Genestar & Pons 2005). Los óxidos e hidróxidos de hierro naturales mezclados con minerales de arcilla son lo que denominamos pigmentos ocre (Duran, Castaing, et al. 2010). En la muestra romana R10, además de rojo ocre, la espectroscopia FTIR también muestra la presencia de cinabrio asociado a las bandas 1143, 1092 y 1032  $\text{cm}^{-1}$  (Hein et al. 2009) (**figura 3.5.b**), corroborándose así los datos obtenidos por micro-Raman. La espectroscopia FTIR permite también identificar mezclas de pigmentos como ocurre en el color amarillo de la muestra romana R2, donde las bandas de la goethita aparecen junto a las bandas de hematita (534 y 472  $\text{cm}^{-1}$ ).

El fragmento romano de color verde R12 se pudo caracterizar gracias a la espectroscopia FTIR. La presencia de tierra verde, pigmento verde más frecuentemente empleado por los romanos para sus decoraciones murales, se evidencia por la detección de las bandas de absorción asignadas a la celadonita ( $\text{K}(\text{Mg,Fe,Al})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) (3601, 3556, 3531, 1106, 1075, 962, 799, y 683  $\text{cm}^{-1}$ ) y a la glauconita ( $\text{K}(\text{Fe,Al})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) (3615, 3531, 979, y 962  $\text{cm}^{-1}$ ) (Aliatis et al. 2009) (**figura 3.5.c**). Las bandas correspondientes a la glauconita suelen tener menos resolución e intensidad que las correspondientes a la celadonita (Aliatis et al. 2009). En todas las muestras analizadas se identificaron las bandas asociadas a la calcita (calcita como componente base de morteros (2514, 1797, 1429, 874 y 712  $\text{cm}^{-1}$ ), pero con mayor intensidad en las áreas blancas de los fragmentos romanos e islámicos, donde la calcita además actúa como pigmento.

#### 3.4.2. Pinturas murales romanas (campana arqueológica 2012). Estudio del color y su relación con la naturaleza de los pigmentos

Se presenta a continuación los resultados obtenidos del estudio de pinturas murales romanas extraídas del Patio de Banderas en la campana arqueológica del año 2012. Como ya se indicó anteriormente, en este estudio se empleó el equipo portátil de FRX y DRX junto con un espectrómetro de reflectancia visible que permite relacionar la naturaleza del pigmento con su sensación visual de color.

### 3.4.2.1. Blanco

El color blanco aparece decorando la mayor parte de los fragmentos de pintura mural romana analizada, siendo identificado en 19 de los 29 fragmentos incluidos en este estudio. Aunque en los espectros de FRX el Ca aparece en todos los casos como el elemento mayoritario, la DRX mostró la presencia de distintas fases minerales de naturaleza carbonatada como responsables del color blanco (**tabla 3.5**). En todos los colores blancos analizados se detectó claramente calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), acompañados de dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) en la muestra M20, de aragonito (forma ortorómbica del  $\text{CaCO}_3$ ) en las muestras M37, M39, M67, M86 y M91, y de ambas fases en las muestras M140 y M148 (**figura 3.6**).

MUESTRA	FRX	DRX**
M18_Blanco	Ca, Fe, Cu, (Ti, Mn, Pb)*	Cc, Q
M20_Blanco	Ca, Fe, Cu, K, Mn, (Ti, Sr, Pb)	Cc, Q, D
M37_Blanco	Fe, Ca, Cu, (S, Ti, Mn, Pb, Sr)	Cc, Q, Ar, Go, (He)
M39_Blanco	Ca, Cu, Hg, Fe, (S, K, Ti, Mn, Sr)	Cc, Q, Ar, Ci, (He)
M44_Blanco	Ca, Cu, Fe, (S, K, Ti, Mn, Ni)	Cc, Q
M53_Blanco	Ca, Fe, Cu, (S, K, Mn, Pb, Sr)	Cc, Q
M67_Blanco	Ca, Fe, Cu, Pb, Sr, Mn, (K)	Cc, Q, Ar
M86_Blanco	Ca, Fe, Cu, Hg, Sr, (K, Ti, Mn)	Cc, Q, Ar, Ci
M91_Blanco	Fe, Ca, Cu, K, Ti, Mn, (Sr)	Cc, Q, Ar, He
M101_Blanco	Ca, Fe, Cu, (S, K, Ti, Mn, Sr)	Cc, Q
M106_Blanco	Ca, Fe, Cu, (S, K, Ti, Mn)	Cc, Q
M114_Blanco	Ca, Fe, Cu, (S, K, Ti, Mn, Pb, Sr)	Cc, Q, He
M115_Blanco	Ca, Fe, Cu, K, Ti, Mn, (S, Pb, Sr)	Cc, Q
M119_Blanco	Ca, Fe, Cu, K, (S, Ti, Mn, Pb)	Cc, Q
M121_Blanco	Ca, Fe, Cu, (S, K, Ti, Mn)	Cc, Q
M132_Blanco	Fe, Ca, Cu, K, (Ti, Mn, Sr)	Cc, Q, Ga-Ce, Cup, He
M140_Blanco	Ca, Fe, Cu, (S, K, Ti, Mn, Sr)	Cc, Q, D, Ar, He
M148_Blanco	Ca, Fe, Cu, (S, K, Ti, Mn)	Cc, Q, D, Ar, He
M179_Blanco	Ca, Cu, Fe, (S, K, Ti, Mn)	Cc, Q

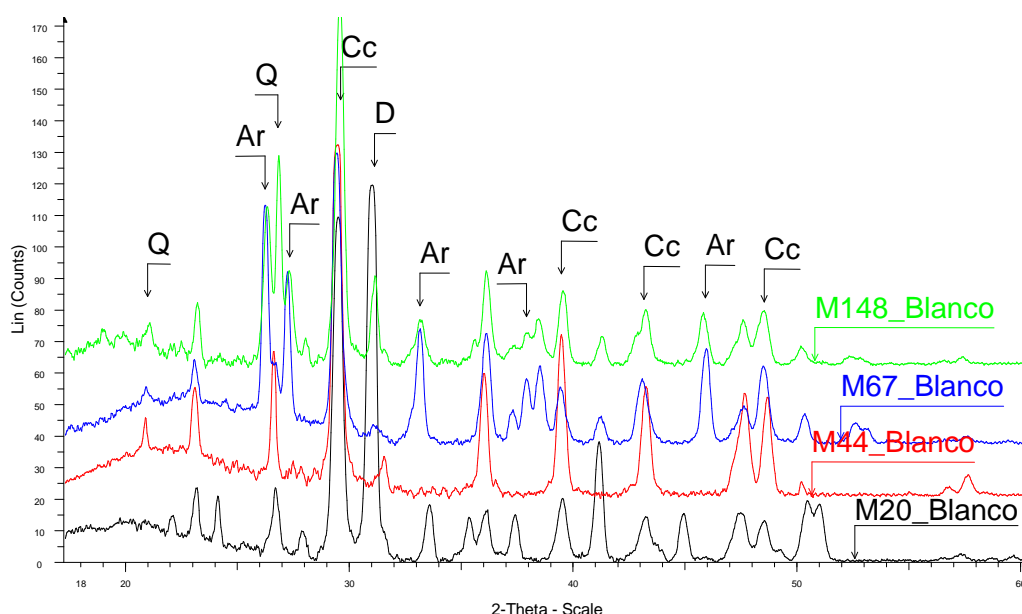
**Tabla 3.5.** Resultados FRX y DRX del color blanco de las pinturas murales del Patio de Banderas.

\* Los elementos y minerales entre paréntesis indica que están presente en forma de trazas.

\*\* Cc: calcita, Q: cuarzo, D: dolomita, Ar: aragonito, Go: goethita, He: hematita, Ci: cinabrio, Ga: glauconita, Ce: celadonita, Cup: cuprorivaite.

Tanto Plinio el Viejo como Vitrubio ya hacían referencia en sus tratados a una amplia variedad de pigmentos blancos, incluyendo tierras de distintas localizaciones de

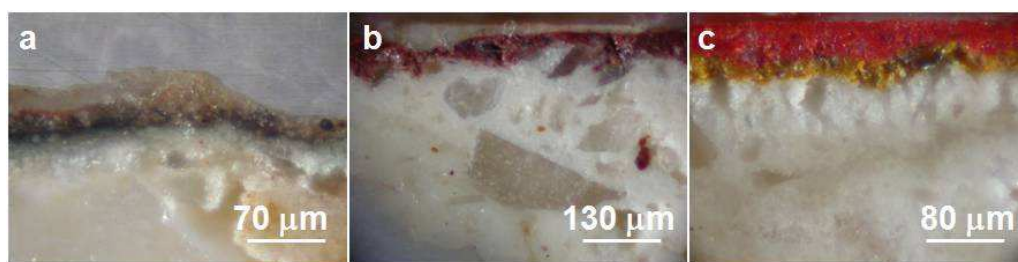
Grecia, Libia y Turquía ricas en minerales como la caolinita y la montmorillonita, así como el blanco del plomo, cuya tecnología de producción a partir de la corrosión del plomo en presencia de vinagre era conocida desde época griega (Pliny the Elder 1968; Delamare 1983; Vitruvius 1999). No obstante, los pigmentos blancos mayoritariamente identificados en pintura mural romana corresponden a diversas formas de carbonato cálcico, más concretamente calcita procedente de piedra caliza triturada, y aragonito obtenido generalmente de concha de moluscos machada (Siddall 2006). Asimismo, algunos autores han identificado también la presencia de carbonato de magnesio y calcio (dolomita) mineral común en algunas piedras calizas (Fuchs & Béarat 1997). Pigmentos como el aragonito (con un alto poder de recubrimiento), aparecen por lo general en pinturas de alto valor artístico junto con pigmentos “floridos” (materiales raros y caros) como el bermellón, el minio o el púrpura de Tiro (García Ramos et al. 1976; García Garrido 2004; Duran, Jimenez De Haro, et al. 2010).



**Figura 3.6.** Diagrama de DRX del color blanco de algunos de los fragmentos analizados.

La calcita pura se identifica como el pigmento blanco mayoritariamente empleado. Este es el caso de las muestras M18, M44, M53, M101, M106, M114, M115, M119, M121, M132, M179, donde el color blanco se usa principalmente como fondo de la decoración. Exceptuando la muestra M148 donde el aragonito se emplea para crear el fondo blanco que sirve de base para el resto de la decoración, en los demás casos este pigmento se emplea en las bandas de color blanco que adornan las pinturas, así como para aclarar otros pigmentos con los que aparece mezclados, como es el caso del negro y verde en la muestra M20 o el morado de la muestra M140. Aunque en las muestras

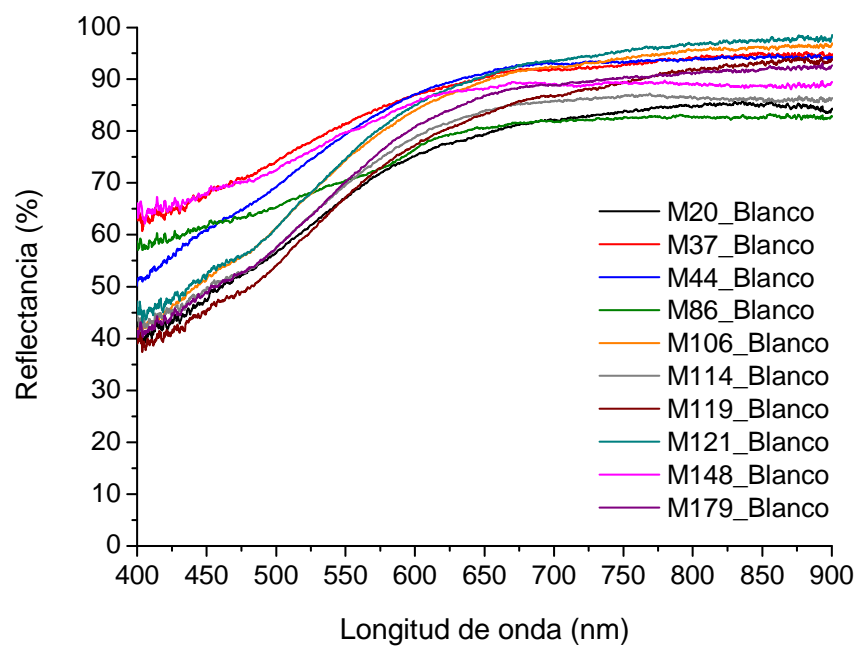
M140 y M148 también se detecta dolomita en el color blanco, en ambos casos este color se atribuye al aragonito. En la muestra M140 el aragonito no se detecta en el color morado, mientras que la dolomita se detecta en todos los colores presentes, lo que indica que probablemente ésta venga del mortero de base (capa de preparación) hasta donde los rayos x han podido penetrar. Por su parte, en la muestra M148 la dolomita solo se detecta en el color blanco. No obstante, y al igual que en el caso anterior, los resultados obtenidos hacen pensar que ésta probablemente venga también del mortero base, donde no han podido llegar los rayos x en el análisis de los otros colores porque en su composición hay Hg que impide la penetración de los mismos hasta la capa de preparación. De esta forma, la dolomita como responsable del color blanco solo se identifica en la muestra M20. En este caso no parece que la dolomita venga del mortero, ya que ni en el negro y ni en el verde se identifica la presencia de esta fase, colocadas ambas entre la capa de color blanco y el mortero de cal que sirve de soporte (**figura 3.7**).



**Figura 3.7.** Estratigrafía de las pinturas murales M20, M140 y M148 del Patio de Banderas donde se puede observar la distribución de las capas de color en cada una de ellas.

Estos pigmentos son difíciles de identificar utilizando únicamente espectroscopia de reflectancia visible (Vis-FORS) debido a la ausencia de bandas de absorción características para los mismos (Oltrogge 2008; Appolonia et al. 2009; Boselli 2010; Aceto et al. 2014). El color blanco produce prácticamente la reflexión total de la radiación visible que le llega. Los espectros de reflectancia de la calcita, dolomita y aragonito, pigmentos responsables del color blanco identificados mediante DRX en las muestras bajo estudio son muy similares entre sí, mostrando una línea relativamente plana con altos valores de reflectancia (**figura 3.8**). La caracterización cromática de todos los blancos analizados muestra una longitud de onda dominante entre 578 y 582 nm (**tabla 3.6**). Estos valores corresponden a la zona del amarillo, sin embargo valores bajos de  $a^*$  y  $b^*$ , pero ligeramente superiores en este último aumentando la componente amarilla, y luminosidad alta ( $L > 70$ ) dan lugar a una sensación visual de un color blanco amarillento (Edreira et al. 2003) (**figura 3.9**). Este hecho, junto con la presencia de Fe en cantidades no despreciables en los blancos a base de calcita pura, hace pensar en el denominado pigmento blanco marfil identificado en algunos

estudios de pintura mural romana como un pigmento blanco a base de calcita y con alta concentración de Fe (Mazzocchin et al. 2003; Mazzocchin et al. 2004). No obstante, esta ligera variación del color también podría asociarse a los restos de tierra que han podido quedar depositada sobre la superficie de las muestras después de tantos siglos enterradas. Sólo el color blanco de la muestra M39 presenta unos valores cromáticos de  $a^*$  y  $\lambda_D$  ligeramente superiores al resto (16,50 y 603,47 respectivamente) acercándose a la zona del rojo (**tabla 3.6**). La capa de color blanco en este fragmento de pintura mural tiene un aspecto de veladura (capa muy fina) influyendo en su tonalidad el color rojo debido al cinabrio de la capa sobre la que está depositada.



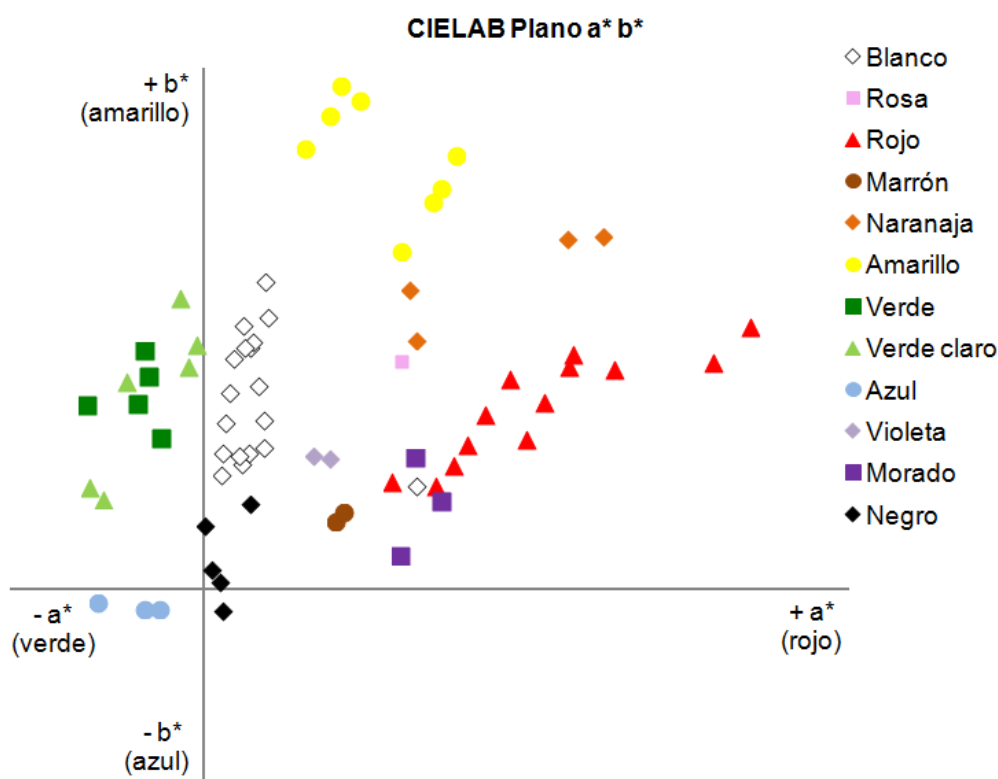
**Figura 3.8.** Ejemplo de espectros reflectancia visible de algunos de los colores blancos analizados.

Muestra	Valores cromáticos						$\lambda_D$	$\lambda_D$ media
	L*	L* media	a*	a* media	b*	b* media	(nm)	(nm)
M18	75,30	<b>73,37</b>	1,60	<b>1,40</b>	8,10	<b>8,87</b>	579,20	<b>579,20</b>
Blanco	72,60	(1,38)	1,50	(0,22)	9,00	(0,58)	580,40	(0,98)
	72,20		1,10		9,50		578,00	
M20	82,80	<b>83,83</b>	1,90	<b>2,33</b>	17,00	<b>17,80</b>	578,00	<b>578,30</b>
Blanco	82,90	(1,39)	2,50	(0,31)	18,40	(0,59)	578,40	(0,22)
	85,80		2,60		18,00		578,50	
M37	90,90	<b>90,87</b>	1,20	<b>1,50</b>	10,10	<b>10,50</b>	578,00	<b>578,67</b>

Muestra	Valores cromáticos						$\lambda_D$	$\lambda_D$ media
	L*	L* media	a*	a* media	b*	b* media	(nm)	(nm)
Blanco	92,50	(1,35)	1,40	(0,29)	10,70	(0,28)	578,30	(0,74)
	89,20		1,90		10,70		579,70	
M39	70,00	<b>70,80</b>	15,30	<b>16,50</b>	7,80	<b>7,97</b>	600,40	<b>603,47</b>
Blanco	71,10	(0,57)	16,60	(0,94)	7,70	(0,31)	605,40	(2,19)
	71,30		17,60		8,40		604,60	
M44	91,60	<b>90,90</b>	1,80	<b>2,00</b>	15,20	<b>15,13</b>	578,10	<b>578,53</b>
Blanco	91,60	(0,99)	2,10	(0,14)	15,20	(0,09)	578,40	(0,42)
	89,50		2,10		15,00		579,10	
M67	78,40	<b>79,20</b>	4,60	<b>4,60</b>	13,50	<b>13,10</b>	581,50	<b>581,60</b>
Blanco	79,00	(0,75)	4,60	(0,00)	13,90	(0,86)	581,30	(0,29)
	80,20		4,60		11,90		582,00	
M86	85,50	<b>86,73</b>	3,10	<b>2,97</b>	10,50	<b>9,63</b>	580,60	<b>580,83</b>
Blanco	87,70	(0,92)	2,90	(0,09)	8,20	(1,02)	581,40	(0,40)
	87,00		2,90		10,20		580,50	
M91	73,80	<b>72,50</b>	5,40	<b>4,67</b>	11,00	<b>11,00</b>	582,10	<b>582,10</b>
Blanco	74,80	(2,58)	4,40	(0,52)	11,50	(0,41)	582,00	(0,08)
	68,90		4,20		10,50		582,20	
M101	87,50	<b>86,63</b>	4,50	<b>4,70</b>	22,70	<b>23,63</b>	579,40	<b>579,90</b>
Blanco	83,60	(2,21)	5,10	(0,28)	24,80	(0,87)	580,90	(0,71)
	88,80		4,50		23,40		579,40	
M106	88,30	<b>88,73</b>	3,40	<b>3,07</b>	21,30	<b>20,33</b>	578,70	<b>578,63</b>
Blanco	89,30	(0,42)	3,10	(0,29)	20,30	(0,78)	578,70	(0,09)
	88,60		2,70		19,40		578,50	
M114	87,00	<b>85,03</b>	3,50	<b>3,63</b>	18,70	<b>18,60</b>	579,20	<b>579,33</b>
Blanco	83,90	(1,40)	4,10	(0,34)	19,20	(0,54)	579,60	(0,19)
	84,20		3,30		17,90		579,20	
M115	74,50	<b>75,00</b>	4,50	<b>4,23</b>	16,20	<b>15,70</b>	580,60	<b>580,43</b>
Blanco	74,40	(0,78)	4,20	(0,21)	15,80	(0,45)	580,40	(0,12)
	76,10		4,00		15,10		580,30	
M119	85,90	<b>85,33</b>	4,10	<b>3,77</b>	20,90	<b>19,03</b>	579,40	<b>579,37</b>
Blanco	86,80	(1,48)	3,60	(0,24)	17,70	(1,36)	579,40	(0,05)
	83,30		3,60		18,50		579,30	
M121	89,50	<b>90,17</b>	3,70	<b>3,20</b>	20,00	<b>18,67</b>	579,20	<b>578,90</b>
Blanco	91,40	(0,87)	2,70	(0,41)	17,70	(0,97)	578,60	(0,24)
	89,60		3,20		18,30		578,90	
M132	82,20	<b>82,70</b>	1,40	<b>1,70</b>	13,00	<b>12,87</b>	577,90	<b>578,23</b>
Blanco	82,70	(0,41)	2,40	(0,50)	13,70	(0,74)	578,90	(0,47)
	83,20		1,30		11,90		577,90	

Muestra	Valores cromáticos						$\lambda_D$	$\lambda_D$ media
	L*	L* media	a*	a* media	b*	b* media	(nm)	(nm)
M140	86,20	<b>85,57</b>	3,50	<b>3,50</b>	11,20	<b>10,53</b>	580,90	<b>581,17</b>
Blanco	84,70	(0,63)	3,50	(0,00)	9,80	(0,57)	581,50	(0,25)
	85,80		3,50		10,60		581,10	
M148	87,20	<b>89,60</b>	2,80	<b>2,70</b>	10,90	<b>10,33</b>	580,10	<b>580,17</b>
Blanco	91,70	(1,85)	2,20	(0,37)	9,40	(0,66)	579,80	(0,33)
	89,90		3,10		10,70		580,60	
M179	87,50	<b>86,10</b>	4,30	<b>4,93</b>	20,00	<b>20,90</b>	579,60	<b>579,93</b>
Blanco	85,70	(1,02)	5,10	(0,46)	22,00	(0,83)	579,90	(0,29)
	85,10		5,40		20,70		580,30	

**Tabla 3.6.** Valores cromáticos modelo CIE L\* a\* b\* del color blanco de las pinturas murales del Patio de Banderas.

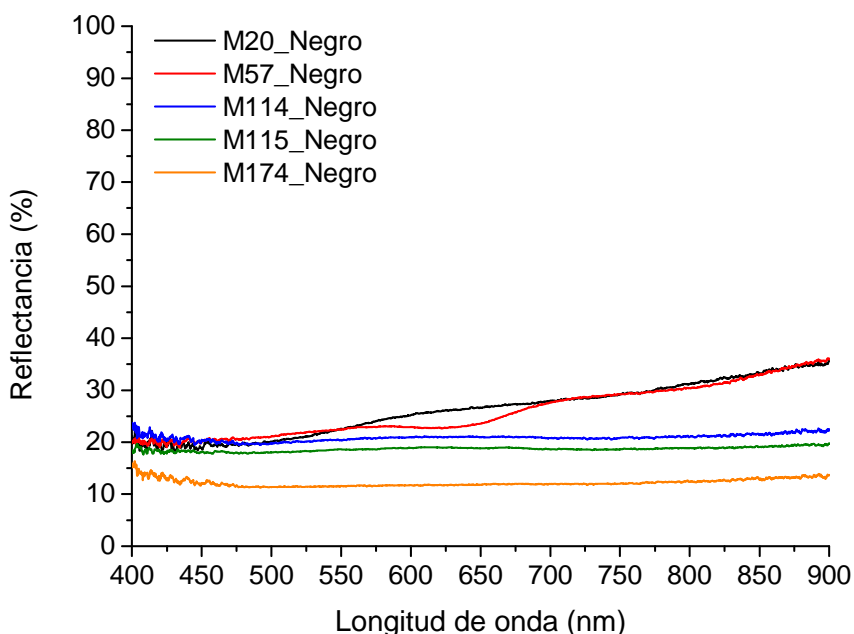


**Figura 3.9.** Valores cromáticos representados en el plano a\*b\* de los distintos colores identificados en las pinturas murales del Patio de Banderas.



### 3.4.2.2. Negro

El color negro aparece en los fragmentos M20, M57, M114, M115 y M174 decorando parcial o totalmente la superficie de la muestra. Los negros también se caracterizan por ser pigmentos muy difíciles de identificar utilizando únicamente espectroscopia de reflectancia en el visible. En este caso, el color negro corresponde a la absorción total de la radiación visible incidente. Así, todas las áreas de color negro analizadas exhiben curvas caracterizadas por tener bajos valores de reflectancia, típico comportamiento espectral de los pigmentos de este color (Boselli 2010) (**figura 3.10**). La caracterización cromática muestra todos los colores negros analizados agrupados en torno al punto acromático ( $a^*$  y  $b^* = 0$ ) y con valores bajos de luminosidad característico del estímulo acromático (Edreira et al. 2003; Garofano et al. 2011) (**tabla 3.7 y figura 3.9**).



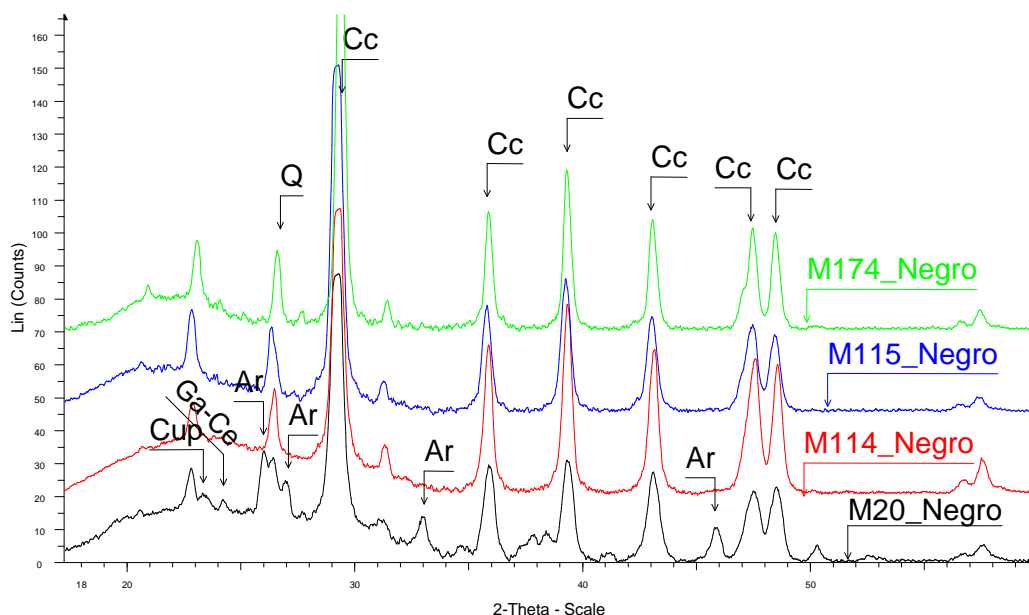
**Figura 3.10.** Ejemplo de espectros reflectancia visible del color negro en los distintos fragmentos de pintura mural.

Muestra	Valores cromáticos						$\lambda_D$ (nm)	$\lambda_D$ media (nm)
	L*	L* media	a*	a* media	b*	b* media		
M20	57,20	<b>56,33</b>	3,80	<b>3,60</b>	7,20	<b>6,57</b>	583,80	<b>584,07</b>
Negro	56,80	(0,96)	3,40	(0,16)	6,20	(0,45)	584,10	(0,21)
	55,00		3,60		6,30		584,30	
M57	56,40	<b>56,60</b>	0,10	<b>0,13</b>	4,50	<b>4,90</b>	576,70	<b>576,97</b>

Muestra	Valores cromáticos						$\lambda_D$	$\lambda_D$ media
	L*	L* media	a*	a* media	b*	b* media	(nm)	(nm)
Negro	54,40	(1,88)	0,10	(0,05)	4,80	(0,37)	576,50	(0,52)
	59,00		0,20		5,40		577,70	
M114	49,30	<b>50,73</b>	1,20	<b>1,30</b>	0,90	<b>0,63</b>	607,30	<b>606,37</b>
Negro	52,40	(1,28)	1,10	(0,22)	0,50	(0,19)	605,00	(0,99)
	50,50		1,60		0,50		606,80	
M115	50,80	<b>50,17</b>	0,40	<b>0,57</b>	1,90	<b>1,60</b>	579,30	<b>579,73</b>
Negro	49,60	(0,49)	0,70	(0,12)	1,80	(0,36)	579,60	(0,42)
	50,10		0,60		1,10		580,30	
M174	43,70	<b>42,33</b>	1,40	<b>1,43</b>	-1,80	<b>-1,60</b>	549,70	<b>555,87</b>
Negro	42,80	(1,35)	1,40	(0,05)	-1,30	(0,22)	557,20	(4,59)
	40,50		1,50		-1,70		560,70	

**Tabla 3.7.** Valores cromáticos modelo CIE L\* a\* b\* del color negro de las pinturas murales del Patio de Banderas.

El análisis por DRX en las zonas de color negro solo indica la presencia de calcita y cuarzo, así como de otros pigmentos procedentes de capas subyacentes, como el caso de la muestra M20 negro donde se identifica glauconita, celadonita y cuprorivaita responsable del color verde de la capa de abajo (**figura 3.7**), y de la muestra M57 negro donde aparece la cuprorivaita responsable del color azul subyacente (**tabla 3.8**, **figura 3.11**).



**Figura 3.11.** Diagrama de DRX del color negro de algunos de los fragmentos analizados.

La influencia de los colores subyacentes se observa también en el espectro de reflectancia del color negro de estas muestras (**figura 3.10**).

<b>MUESTRA</b>	<b>FRX</b>	<b>DRX</b>
M20_Negro	Ca, Fe, Cu, K, Mn, (S, Ti, Sr, Pb)	Cc, Q, Ar, (Ga – Ce), Cup
M57_Negro	Ca, Cu, Fe, (K, Ti, Mn, Pb)	Cc, Q, Cup
M114_Negro	Ca, Fe, Cu, (S, K, Ti, Mn, Pb, Sr)	Cc, Q
M115_Negro	Ca, Fe, Cu, (S, K, Ti, Mn, Pb, Sr)	Cc, Q
M174_Negro	Ca, Fe, Cu, (S, K, Ti, Mn, Sr)	Cc, Q

**Tabla 3.8.** Resultados FRX y DRX del color negro de las pinturas murales del Patio de Banderas.

En época roma, el pigmento negro principalmente empleado en pintura era el conocido como el negro de humo (pigmento negro a base de carbón procedente de la quema de madera u otros materiales orgánicos). No obstante, en esta época también eran conocidos otros pigmentos de origen mineral como el negro de hueso, procedente de la quema de huesos y/o cuernos de animales (Mazzocchin et al. 2003; Mazzocchin et al. 2004; Siddall 2006).

En ninguna de las muestras estudiadas, la DRX permite la clara identificación del pigmento responsable del color negro por la baja concentración en la que estos están presentes y/o por el carácter amorfo de los mismos. Esto, unido al hecho de que por FRX no se detecta la presencia clara de P en ninguno de las zonas negras analizadas (lo que descarta el uso del negro de huesos), sería indicativo del uso de pigmento a base de carbón para la realización de estas pinturas. No obstante, para la identificación inequívoca de este tipo de pigmentos sería necesario el empleo de técnicas de análisis complementarias como la espectroscopia Raman. Esta técnica, como ya se puso de manifiesto en la primera parte de este capítulo, permite identificar el uso de negro de humo por la presencia de bandas de emisión características centradas a 1325 y 1592  $\text{cm}^{-1}$  (Garofano et al. 2011). La aplicación de esta técnica sería de especial interés en la muestra M20 donde la difracción de rayos X, junto con la identificación de una pequeña, pero no despreciable, cantidad de Mn por FRX no permite descartar la presencia de otros pigmentos negros como la pirolusita (óxido de manganeso) o el grafito, cuyo uso por parte de los romanos está documentado en la bibliografía (Kakoulli 1997; Edreira et al. 2003; Appolonia et al. 2009).

#### 3.4.2.3. Azul

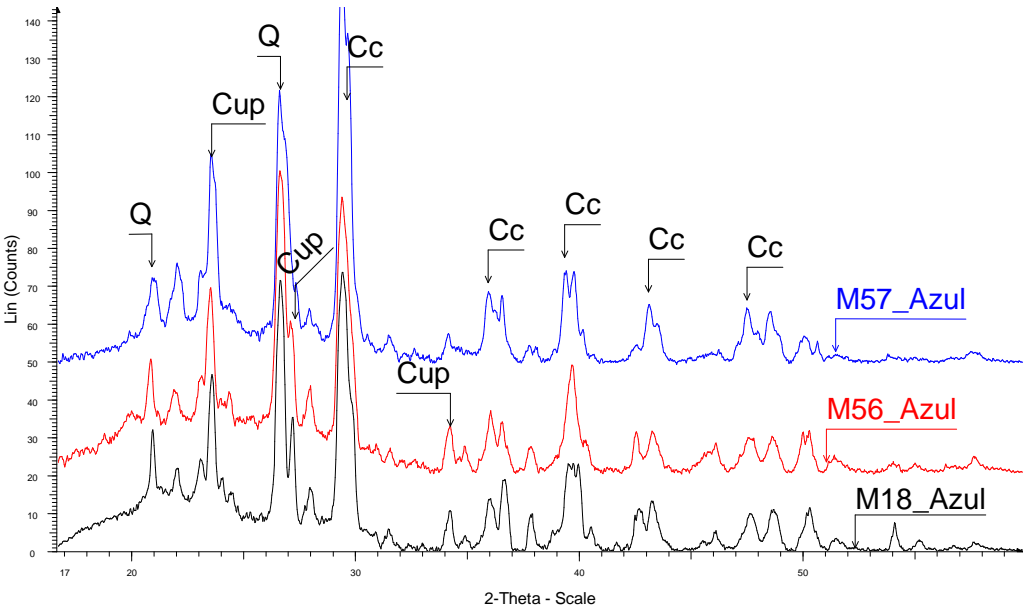
El color azul aparece solo en tres de las 29 muestras estudiadas, más concretamente en las muestras M18, M56 y M57. El estudio con el equipo portátil DRX detecta claramente la presencia en estas zonas de calcita, cuarzo y cuprorivaita ( $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ),

datos que concuerdan con la FRX donde el Ca y el Cu aparecen como elementos mayoritarios (**figura 3.12 y tabla 3.9**).

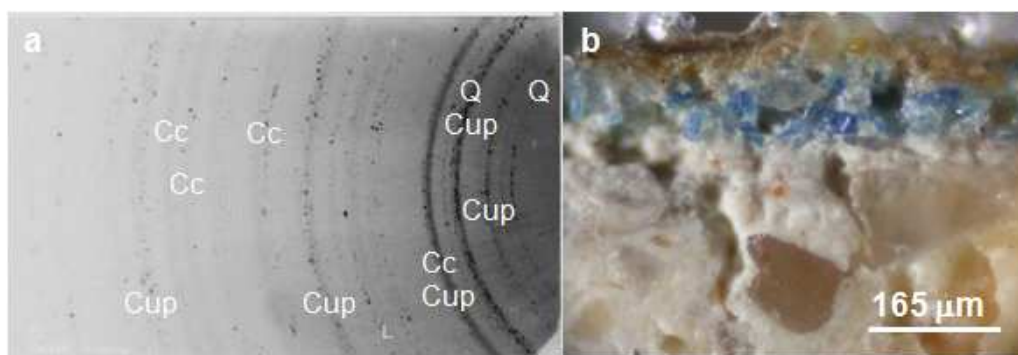
MUESTRA	FRX	DRX
M18_Azul	Ca, Fe, Cu, (Ti, Mn, Pb)	Cc, Q, Cup
M56_Azul	Ca, Fe, Cu, K, Mn, Ti, (Pb)	Cc, Q, Cup
M57_Azul	Ca, Cu, Fe, K, (Ti, Mn, Pb)	Cc, Q, Cup

**Tabla 3.9.** Resultados FRX y DRX del color azul de las pinturas murales del Patio de Banderas.

Las imágenes de difracción (“image plate”) recogidas en el detector 2D del equipo portátil aportan información de carácter textural y tamaño de grano (Eveno et al. 2010; I Garofano et al. 2014). En la **figura 3.13.a** se observa el image plate del color azul del fragmento M56. En esta figura cada anillo corresponde a la difracción de un plano cristalográfico para un conjunto de granos bajo una orientación adecuada (Duran, Perez-Rodriguez, et al. 2011), correspondientes a las reflexiones de los granos de cuprorivaita, cuarzo y calcita. Los anillos de difracción de la cuprorivaita de estas muestras aparecen especialmente punteados, indicando tamaño de partícula relativamente grande, tal y como puede observarse en la estratigrafía de la muestra bajo microscopio óptico, donde los cristales de cuprorivaita se identifican claramente (**figura 3.13.b**).



**Figura 3.12.** Diagrama de DRX del color azul de las pinturas murales del Patio de Banderas.



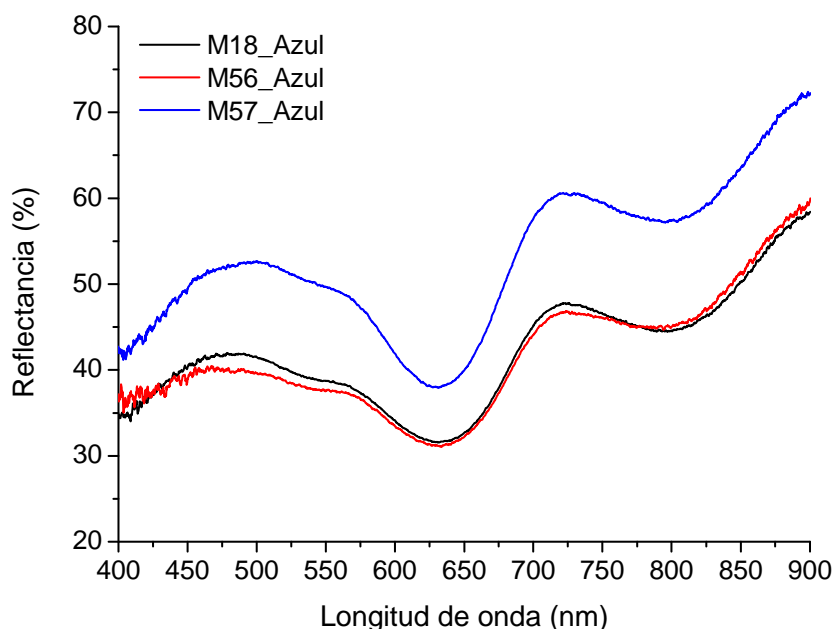
**Figura 3.13.** Imagen de difracción (“image plate”) del color azul M56 recogida por el equipo portátil de DRX (a) y estratigrafía de esta misma muestra donde se identifican claramente los granos de cuprorivaite (b).

La cuprorivaite es un mineral poco abundante en la naturaleza, sin embargo es bastante conocido por egiptólogos y científicos del patrimonio por corresponder a la estructura química aceptada para el pigmento azul egipcio (Romani et al. 2010). Este pigmento fue sintetizado por primera vez en el año 2500 a.C. en Egipto durante la Cuarta Dinastía, y sustituyó al azul ultramar natural obtenido a partir del Lapislázuli, roca muy valorada y considerada como semipreciosa cuyo componente principal, el mineral lazurita, es el responsable de su color azul intenso (Restrepo Baena 1996; Aliatis et al. 2010). Debido a la posibilidad de sintetizarlo artificialmente, el uso del azul egipcio se extendió rápidamente por la cuenca mediterránea hasta poco después de la caída del Imperio Romano cuando se perdió su tecnología de fabricación (Pages-Camagna & Colinart 2003). Este pigmento se puede sintetizar calentando juntos, entre 850 – 1000 °C, un compuesto de calcio (típicamente carbonato de calcio), un compuesto que contiene cobre (limaduras metálicas o malaquita:  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), arena de sílice y sosa o potasa de origen vegetal como fundente (Accorsi et al. 2009).

Los valores cromáticos (**tabla 3.10 y figura 3.9**) obtenidos se ajustan a los esperados para este pigmento,  $b^*$  negativo y  $a^*$  próximos a cero, y valores de longitud de onda dominante en la región del azul (Edreira et al. 2001; Pages-Camagna & Colinart 2003; Edreira et al. 2003). Por su parte, los espectros de reflectancia (**figura 3.14**) se caracterizan por presentar dos máximos de reflexión a aproximadamente 460 y 725 nm, y una banda de absorción a 629 nm (Pages-Camagna & Colinart 2003; Aceto et al. 2014). Otros pigmentos azules usados en época romana como la azurita ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) y el lapislázuli (aluminosilicato de sodio polisulfurado,  $\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$ ) presentan espectros de reflectancia similares al azul egipcio, pero con el máximo de absorción ligeramente desplazado a 640 y 600 nm respectivamente.

Muestra	Valores cromáticos						$\lambda_D$	$\lambda_D$ media
	L*	L* media	a*	a* media	b*	b* media	(nm)	(nm)
M18	68,70	<b>68,23</b>	-4,70	<b>-4,70</b>	-1,20	<b>-1,43</b>	492,50	<b>492,63</b>
Azul	67,80	(0,37)	-5,40	(0,57)	-1,80	(0,26)	489,70	(2,45)
	68,20		-4,00		-1,30		495,70	
M56	67,10	<b>65,93</b>	-3,40	<b>-3,47</b>	-1,20	<b>-1,47</b>	488,00	<b>492,17</b>
Azul	66,90	(1,51)	-3,90	(0,33)	-1,40	(0,25)	491,20	(3,86)
	63,80		-3,10		-1,80		497,30	
M57	71,90	<b>72,77</b>	-8,30	<b>-8,23</b>	-1,10	<b>-1,00</b>	497,10	<b>496,93</b>
Azul	74,70	(1,37)	-8,20	(0,05)	-0,90	(0,08)	492,80	(3,31)
	71,70		-8,20		-1,00		500,90	

**Tabla 3.10.** Valores cromáticos modelo CIE L\* a\* b\* del color azul de las pinturas murales del Patio de Banderas.



**Figura 3.14.** Ejemplo de espectros reflectancia visible del color azul en los distintos fragmentos de pintura mural.

Aunque la DRX nos permite corroborar de forma inequívoca el mineral responsable del color azul en las muestras estudiadas, este estudio pone de manifiesto la posibilidad de identificar el pigmento azul empleado en pinturas de época romana mediante el simple acoplamiento de la FRX con la espectroscopia de reflectancia. Así, mientras la FRX permite diferenciar la presencia de lapislázuli de los otros dos pigmentos azules empleados en esta época por la presencia de S, la espectroscopia

permite diferenciar entre los otros dos pigmentos de Cu (azurita y azul egipcio) gracias principalmente a la forma de su espectro de reflectancia que muestran comportamientos muy diferentes en la zona del rojo y el infrarrojo cercano. El azul ultramar o lapislázuli, al igual que le ocurre al azul egipcio, presenta el típico incremento de reflectancia en la región del rojo y del infrarrojo cercano, algo que no se observa en el espectro de la azurita con valores bajos de reflectancia en este rango espectral (Klinowski et al. 1987; Siddall 2006; Aceto et al. 2014).

#### 3.4.2.4. Verde

El color verde en distintas tonalidades (verde claro y verde oscuro) aparece decorando 9 de las muestras (M20, M53, M54, M55, M96, M101, M119, M121, M132), y en 3 de ellas (M53, M55, M121) con dos tonalidades diferentes. Los artistas romanos tenían un amplio conocimiento sobre los pigmentos verdes incluyendo la malaquita (carbonato básico de cobre,  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) y la tierra verde, empleados desde el tiempo de los egipcios, así como el verdigris (acetato de cobre,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) introducido por los griegos como uno de los primeros pigmentos artificiales creados a partir de la corrosión del cobre en un medio ácido (Singer et al. 1954; Eastaugh et al. 2004; Siddall 2006). Para la creación del color verde, también era habitual por parte de los romanos mezclar el azul egipcio con el amarillo ocre (Mazzocchin et al. 2003). De todos estos pigmentos, la tierra verde aparece como la forma más frecuente de color verde en pinturas murales romanas (Edreira et al. 2003; Siddall 2006).

En época romana, la tierra verde también era conocida como *Creta viridis* o appianum. Era considerado un pigmento austero, y fue usado como un sustituto barato de la *chrysocolla* o malaquita, pigmento florido (material poco común y del alto coste) (Aliatis et al. 2009). Bajo el nombre de tierra verde se encuentran principalmente dos minerales, la glauconita ( $\text{K}(\text{Fe},\text{Al})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) y la celadonita ( $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ). Ambos minerales pertenecen al grupo de las arcillas (micas), aluminosilicatos de estructura laminar con impurezas de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  y otros iones. Ambos minerales producen colores que varían del verde azulado al verde oliva, determinado en muchos casos por la relación específica  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  en sus estructuras (Drits et al. 1997; Rafalska-Lasocha et al. 2012). Aunque estos minerales presentan una composición muy parecida, estos se forman bajo condiciones geológicas diferentes: la glauconita se forma solo en sedimentos marinos, mientras que la celadonita aparece, bastante pura, en fracturas de rocas metamórficas (Siddall 2006; Aliatis et al. 2009). Ambos ambientes habrían estado disponibles para los procuradores romanos de pigmentos, de forma que en este pigmento podía aparecer una de estas dos fases (Kakoulli 1997) o ambas fases mezclada (Fuchs & Béarat 1997). En ocasiones también se ha detectado algún tipo de clorita (clinocloro y pennita), mineral asociados de forma natural a la glauconita, y en particular a la celadonita, pero que también podía ser añadida de manera intencionada (Edreira et al.

2003; Mazzocchin et al. 2004). Las cloritas son silicoaluminatos de K, Ca, Na, Fe y Mn muy estables, cuya base férrica, además, favorecía una amplia variedad de cambios cromáticos a través de un sencillo horneado (Vázquez de Ágredos Pascual 2009).

Siguiendo esta tendencia, y según los resultados de difracción y fluorescencia de rayos X, el color verde empleado en la decoración de los fragmentos de pintura mural del Patio de Banderas puede clasificarse en tres grupos distintos, caracterizados todos ellos por el empleo de tierra verde como pigmento responsable de este color.

*Grupo 1: Tierra verde I (glauconita y/o celadonita, clorita, Cr)*

En este grupo se incluyen la mayoría de los verdes analizados, esto es, los correspondientes a las muestras M53, M54, M55, M119 y M121. Los análisis químicos llevados a cabo mediante FRX se muestran en la **tabla 3.11**.

MUESTRA	FRX	DRX
M53_Verde Claro	Fe, Ca, Cu, K, Cr, (Mn, Ti, Pb, Sr)	Cc, Q
M53_Verde Oscuro	Fe, Ca, Cu, K, Cr, (S, Ti, Mn, Pb, Sr)	Cc, Q, (Ga-Ce), Chl*
M54_Verde Claro	Ca, Fe, Cu, K, Cr (S, Ti, Mn, Sr)	Cc, Q
M55_Verde Claro	Ca, Fe, Cu, K, Cr (S, Ti, Mn)	Cc, Q
M55_Verde Oscuro	Ca, Fe, Cu, K, Cr (S, Ti, Mn, Sr)	Cc, Q, (Ga-Ce), Chl
M119_Verde Oscuro	Fe, Ca, Cu, K, Cr, (S, Ti, Mn, Pb, Sr)	Cc, Q, Ga-Ce, Chl
M121_Verde Claro	Ca, Fe, Cu, K, (Ti, Cr, Mn, Sr)	Cc, Q
M121_Verde Oscuro	Fe, Ca, Cu, K, Cr, Mn, (Ti, Sr)	Cc, Q, Ga-Ce, Chl

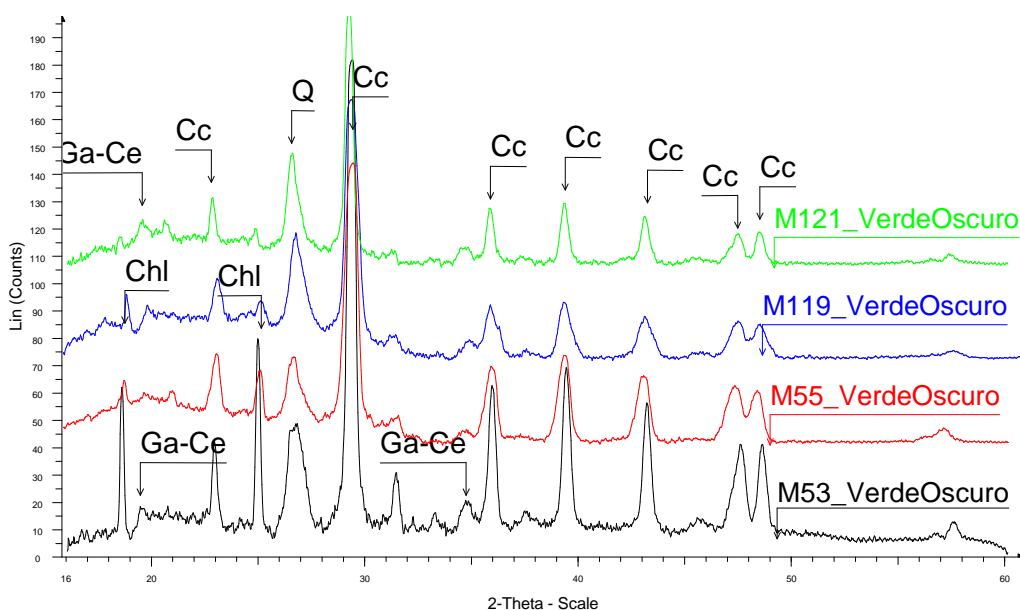
**Tabla 3.11.** Resultados FRX y DRX del color verde *grupo 1*.

\* Chl: clorita

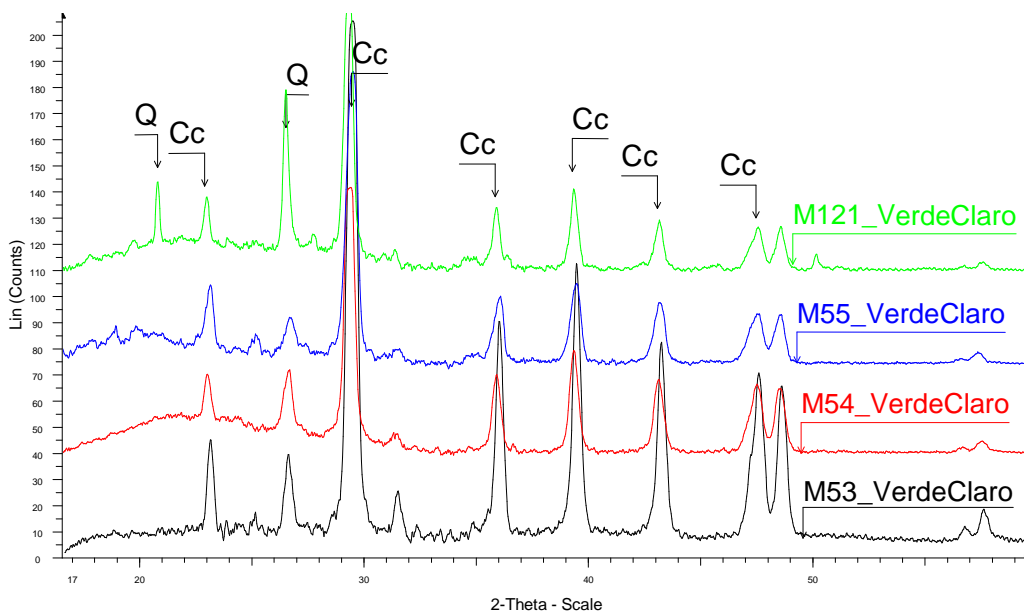
En todos los casos el Ca y el Fe aparecen como elementos mayoritarios, acompañados de K, Cr, Mn, trazas de Ti y en algunos casos también de Sr. Estos resultados sugieren la presencia de tierra verde como pigmento en todos ellos. En la tonalidad verde oscuro de las muestras M53, M55, M119 y M121 la DRX reveló la presencia de glauconita y/o celadonita así como de clorita (**figura 3.15**). En los verdes claros (valores de L\* más altos) de las muestras M53, M54, M55 y M121 la DRX solo detectó calcita y cuarzo, y ningún mineral responsable del color verde (**figura 3.16 y tabla 3.11**). Aunque los resultados de DRX son diferentes según la tonalidad, a nivel de composición química elemental, la FRX da los mismos resultados cualitativos para el verde claro y el verde oscuro dentro de un mismo fragmento. Esto hace pensar que para elaborar el color más claro, los artistas romanos utilizaron el mismo pigmento que para el verde más oscuro solo que en un porcentaje menor, lo que impide que pueda ser detectado por DRX cuyo límite de detección está aproximadamente en el



5%. Las intensidades relativas de las líneas de emisión de rayos X de los distintos elementos aportan información respecto a la cantidad relativa en la que estos se encuentran presentes en la muestra analizada.



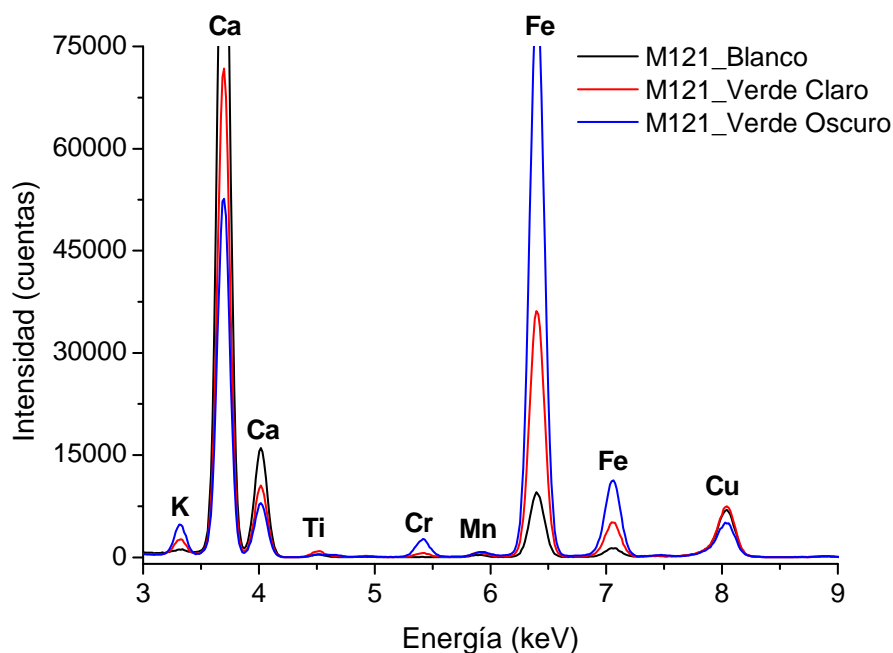
**Figura 3.15.** Diagrama de DRX de los colores verde oscuro incluidos del grupo 1.



**Figura 3.16.** Diagrama de DRX de los colores verde claro incluidos en el grupo 1.

En la **figura 3.17**, los espectros de FRX del color blanco, verde claro y verde oscuro del fragmento de pintura mural M121 ponen de manifiesto el mayor contenido en Ca en el blanco, disminuyendo progresivamente en el verde claro y en el verde oscuro. De

forma simultánea se observa la tendencia opuesta en el caso del Fe y el Cr elementos asociados al pigmento. Este estudio comparativo viene a corroborar la idea anterior, y que es el verde claro no es más que el pigmento verde oscuro diluido en un mayor contenido de  $\text{CaCO}_3$  (pigmento blanco).



**Figura 3.17.** Espectros de FRX de los pigmentos blanco, verde claro y verde oscuro del fragmento M121.

En época romana, la tierra verde o *creta viridis*, además de en Verona, también se encontraba en Chipre y en España (Augusti 1967; Pliny the Elder 1968; Vitruvius 1999). La tierra verde de Verona, también llamada “tierra de Verona”, ha sido muy estudiada y se sabe que está formada esencialmente por celadonita procedente de rocas basálticas, además de ser la única que lleva Cr en su composición (Hradil et al. 2004; Genestar & Pons 2005; Aliatis et al. 2009). La presencia de Cr en el color verde de este grupo de muestras pondría ser indicativo del uso de esta tierra verde como uno de los pigmentos verdes empleados en las pinturas murales del Patio de Banderas.

No obstante, la confirmación del uso de Tierra de Verona en estas muestras necesitaría del empleo de técnicas de análisis complementarias que permitan la identificación de celadonita como mineral principal. Algunas de estas técnicas son la espectroscopia IR, empleada satisfactoriamente en la primera parte de este capítulo dedicado al estudio de pinturas murales por métodos espectroscópicos y que permitió identificar la glauconita y la celadonita en los verdes estudiados a partir de sus vibraciones características, o de otras técnicas más avanzadas como la difracción de rayos X de alta resolución a partir

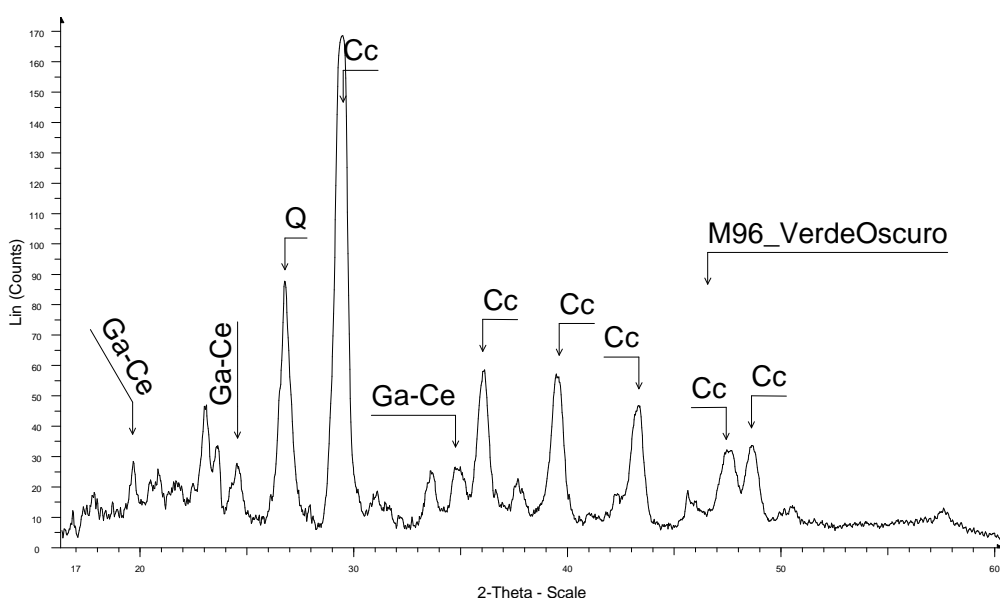
de radiación sincrotrón, que permitió detectar la presencia de glauconita, pero no de celadonita en algunas muestras de pintura mural de Pompeya y Herculaneum (Duran, Jimenez De Haro, et al. 2010). La técnica de DRX empleada no permite diferenciar entre glauconita y celadonita debido a que sus estructuras cristalinas son muy similares, y por tanto también lo son sus patrones de difracción. La similitud en la estructura y la composición de estos dos minerales hace difícil su distinción analítica, de ahí que en el campo del Patrimonio Cultural es habitual que la caracterización de este pigmento se limite a la identificación genérica de tierra verde sin especificar su composición mineralógica (Rafalska-Lasocha et al. 2012).

#### *Grupo 2: Tierra verde II (glauconita y/o celadonita)*

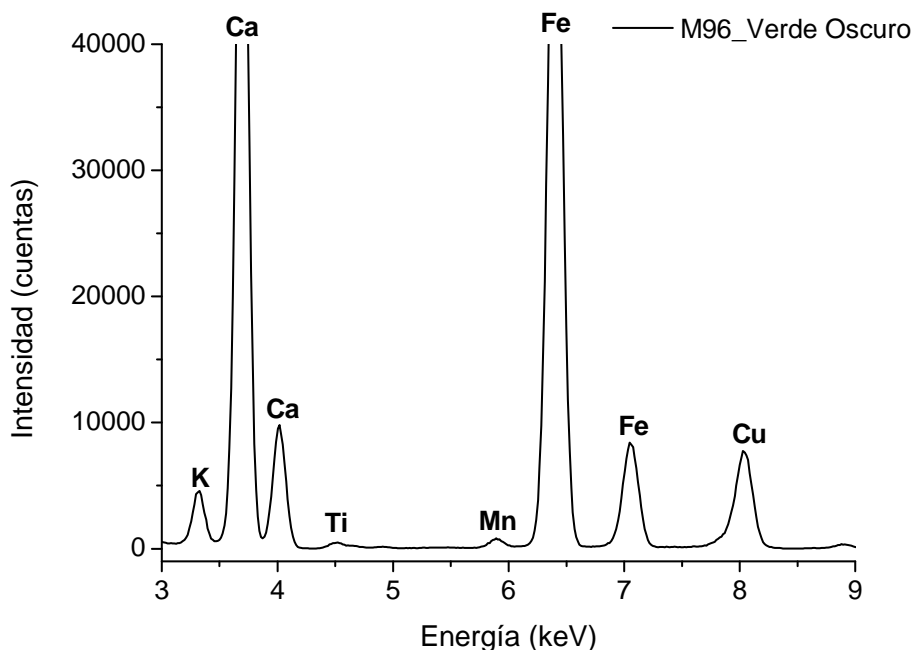
Este grupo está formado por un único color verde, el que está decorando el fragmento de pintura mura M96 (**tabla 3.12**). Al igual que en el caso anterior, la glauconita y/o celadonita identificada por DRX revela el empleo de tierra verde como pigmento por parte del artista, sin embargo en este caso la DRX no detecta la presencia de clorita (**figura 3.18**), así como tampoco la presencia de Cr mediante FRX (**figura 3.19**). Esto nos indica que el pigmento empleado para en este fragmento es tierra verde pero con un origen diferente a la tierra verde del grupo anterior.

MUESTRA	FRX	DRX
M96_Verde Oscuro	Ca, Fe, Cu, K, Mn, (S, Ti)	Cc, Q, Ga-Ce

**Tabla 3.12.** Resultados FRX y DRX del color verde *grupo 2*.



**Figura 3.18.** Diagrama de DRX del color verde oscuro del fragmento M96 que forma el grupo 2.



**Figura 3.19.** Espectro de FRX del color verde oscuro del fragmento de pintura mural M96.

*Grupo 3: Tierra verde I o II + Cuprorivaita*

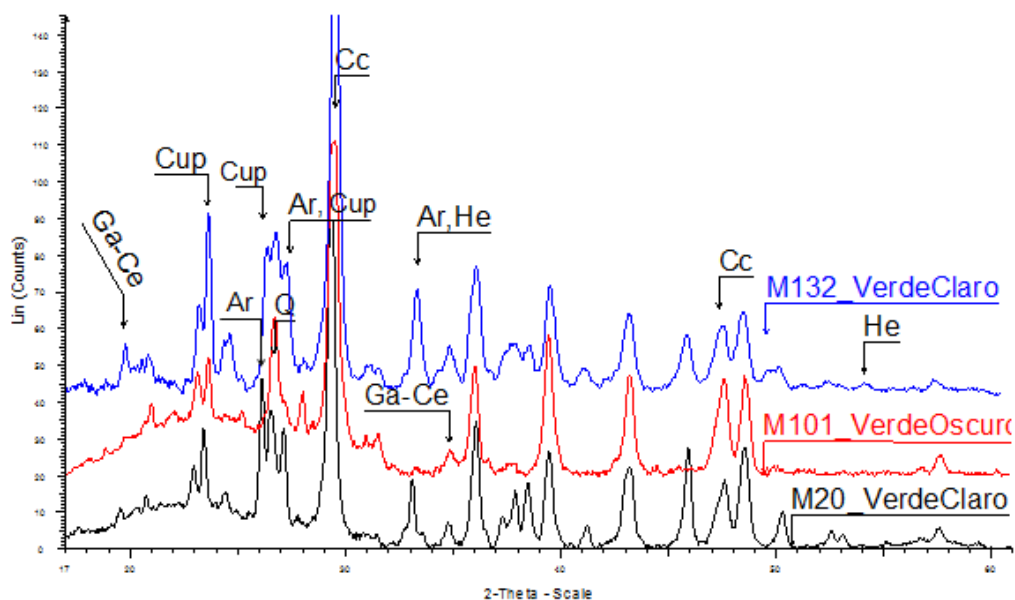
Este grupo se incluyen los pigmentos verdes donde por DRX se ha identificado, además de glauconita y/o celadonita, también cuprorivaita (**tabla 3.13 y figura 3.20**). La mezcla de este pigmento con la tierra verde era práctica habitual por los artistas romanos para aumentar la luminosidad de éste último (Bugini & Folli 1997). A este grupo pertenecen las muestras M20, M101 y M132.

MUESTRA	FRX	DRX
M20_Verde Claro	Ca, Fe, Cu, K, Mn, (Ti, Sr)	Cc, Q, Ar, Ga – Ce, Cup
M101_Verde Oscuro	Ca, Fe, Cu, K, Cr, Mn, Ti, (S, Sr)	Cc, Q, Ga – Ce, Cup
M132_Verde Claro	Fe, Ca, Cu, K, (Ti, Mn, Sr)	Cc, Q, Ga-Ce, Cup, He

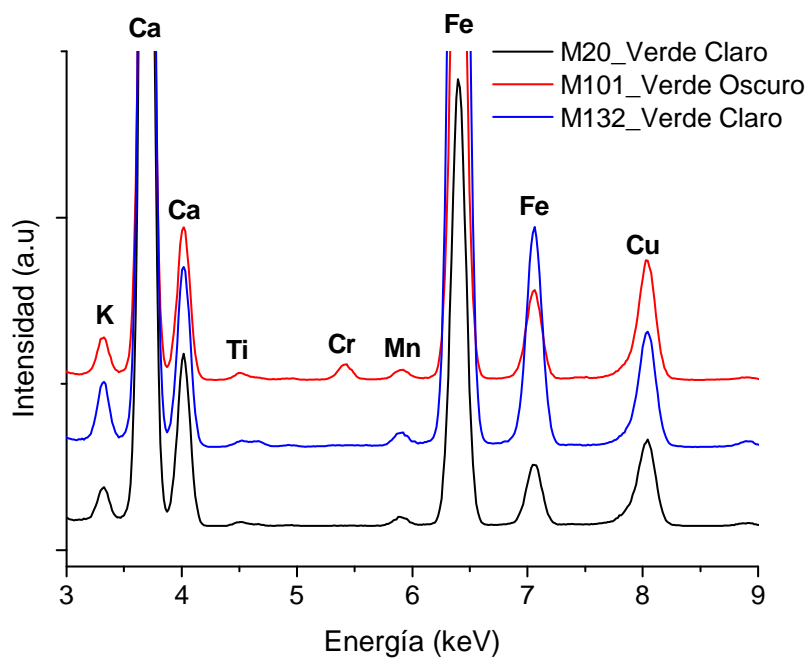
**Tabla 3.13.** Resultados FRX y DRX del color verde *grupo 3*.

La FRX del color verde de las muestras M20 y M132 no muestra la presencia de Cr, a diferencia de lo que ocurre en el caso de la muestra M101, donde el Cr aparece como elemento constituyente del color verde (**tabla 3.13 y figura 3.21**). Este hecho sugiere el empleo de los dos tipos de tierra verde identificados anteriormente mezclados con cuprorivaita para la fabricación de estas tonalidades. Tierra verde I, posible Tierra de

Verona, para la muestra M101, por similitud en composición química a la grupo 1, y Tierra verde II, similar a la del grupo 2, para las muestras M20 y M132.



**Figura 3.20.** Diagrama de DRX de los colores verde incluidos en el grupo 3.



**Figura 3.21.** Espectros FRX del color verde del grupo 3.

En este grupo de muestras, por su color y composición química (alto contenido en Cu identificado por FRX) el posible uso de verde egipcio como pigmento es en cierto modo discutible. Poco tiempo después de la aparición del azul egipcio, se sintetizó un nuevo pigmento, el verde egipcio, con la misma composición química pero de tonalidad verdosa que se empleó principalmente para recrear vegetación en las decoraciones murales (Ullrich 1987; Schiegl et al. 1992). La similitud del tono entre el azul y el verde egipcio, especialmente en pinturas antiguas habitualmente cubiertas de polvo o suciedad, ha hecho que estos pigmentos se hayan confundido a lo largo de la historia. No obstante, estos dos pigmentos eran bien conocidos y diferenciados por los egipcios que los usaban intencionadamente según la tonalidad que desearan obtener (Pages-Camagna & Colinart 2003; Schiegl & El Goresy 2006). El verde egipcio se sintetizaba a partir de los mismos componentes que el azul egipcio tratados de forma similar, solo que se añadía más fundente, menos cobre y se calentaba a temperaturas más altas (900 - 1130 °C). Como resultado se obtenía una fase vítrea (matriz rica en Si) donde el  $\text{Cu}^{2+}$  en coordinación octaédrica era el responsable del color verde, a diferencia del azul egipcio donde el  $\text{Cu}^{2+}$  se encuentra en coordinación tetraédrica dentro de la estructura de la cuprorivaita (Pages-Camagna & Colinart 2003; Eastaugh et al. 2004). Aunque la FRX no permite diferenciar un pigmento de otro, la estructura cristalina de los mismos, aunque parecida, sí es diferenciable mediante DRX. Así los picos presentes en los diagramas de rayos X correspondientes al color verde de estas muestras fueron atribuidos a la cuprorivaita (azul egipcio), y no a la parawollastonita, mineral a al que se asocia el pigmento verde egipcio.

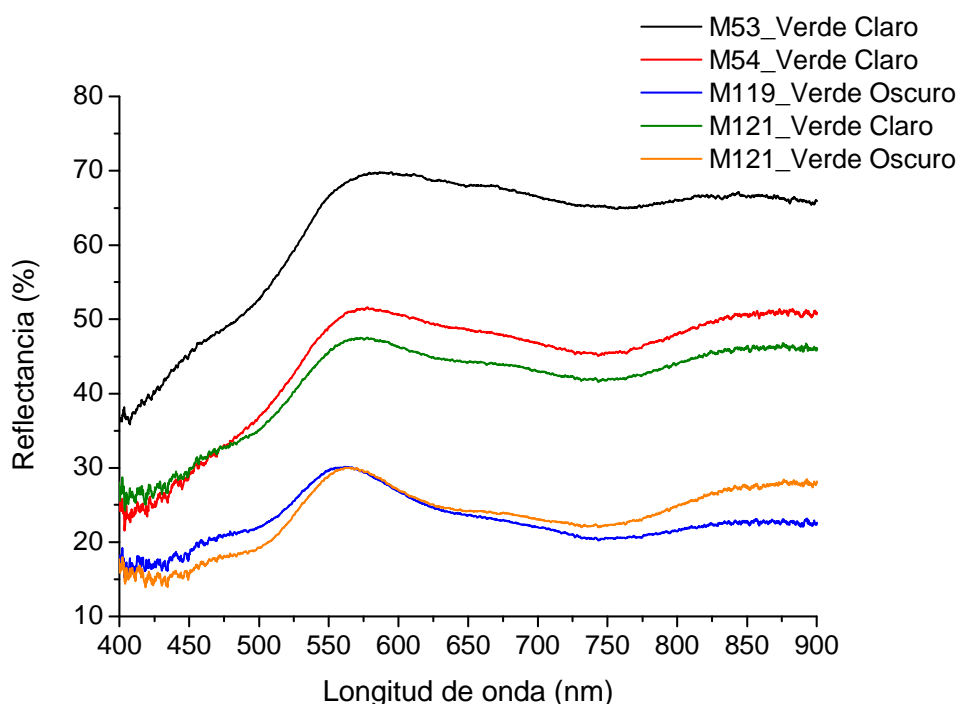
Los datos de caracterización cromática de las distintas tonalidades de verde de las pinturas del Patio de Banderas están recogidos en la **tabla 3.14**, y representados en el plano  $a^*b^*$  en la **figura 3.9**. Los valores de  $\lambda_D$  para todas las muestras aparecen próximos a 570 nm, correspondiente a la zona del color verde amarillento del espectro visible. Estos resultados de  $\lambda_D$  coinciden con los valores de  $a^* b^*$  que sitúan todos los colores analizados en esa misma zona: valores de  $a^*$  negativos (componente verde) que varían entre -3.40 y -9.10 (excepto para las muestras M54 y el verde claro de las muestras M53 y M121 donde  $a^*$  es menor pero se mantiene negativo), y valores positivos y relativamente altos de  $b^*$  (componente amarilla). En todas las muestras los valores de  $b^*$  se mueven entre 11.63 y 22.40, a excepción de los verdes de las muestras M20 y M132 donde el valor de  $b^*$  disminuye (7.94 y 7.00 respectivamente), probablemente debido a la contribución de la cuprorivaita presente en estas muestras. Los valores de luminosidad ( $L^*$ ) obtenidos permite agrupar los pigmentos verdes analizados entre aquellos con tonalidad oscura ( $L^* < 70$ ) y aquellos con tonalidad clara ( $L^* > 70$ ).

Muestra	Valores cromáticos						$\lambda_D$	$\lambda_D$ media
	L*	L* media	a*	a* media	b*	b* media	(nm)	(nm)
M20	72,10	<b>73,20</b>	-8,10	<b>-8,80</b>	7,70	<b>7,93</b>	556,40	<b>555,53</b>
Verde Claro	72,50	(1,28)	-9,60	(0,62)	7,70	(0,33)	548,70	(5,26)
	75,00		-8,70		8,40		561,50	
M53	83,10	<b>83,30</b>	-0,40	<b>-0,50</b>	19,70	<b>18,90</b>	575,90	<b>575,77</b>
Verde Claro	82,70	(0,59)	-0,40	(0,14)	18,80	(0,62)	575,90	(0,19)
	84,10		-0,70		18,20		575,50	
M54	70,70	<b>73,93</b>	-1,60	<b>-1,87</b>	22,80	<b>22,40</b>	575,00	<b>575,00</b>
Verde Claro	77,10	(2,61)	-1,80	(0,25)	23,10	(0,79)	575,60	(0,49)
	74,00		-2,20		21,30		574,40	
M55	76,30	<b>74,30</b>	-5,80	<b>-6,00</b>	16,00	<b>16,03</b>	570,00	<b>569,77</b>
Verde Claro	73,70	(1,45)	-6,10	(0,14)	16,10	(0,05)	569,70	(0,17)
	72,90		-6,10		16,00		569,60	
M121	72,20	<b>71,23</b>	-0,70	<b>-1,23</b>	17,50	<b>17,23</b>	575,50	<b>575,00</b>
Verde Claro	69,60	(1,16)	-1,00	(0,56)	18,10	(0,84)	575,30	(0,57)
	71,90		-2,00		16,10		574,20	
M132	75,50	<b>74,70</b>	-8,10	<b>-7,77</b>	7,20	<b>7,00</b>	555,10	<b>555,53</b>
Verde Claro	75,20	(0,93)	-6,90	(0,62)	6,80	(0,16)	557,70	(1,62)
	73,40		-8,30		7,00		553,80	
M55	72,60	<b>69,73</b>	-8,10	<b>-9,10</b>	13,60	<b>14,20</b>	565,80	<b>564,83</b>
Verde	66,30	(2,60)	-9,70	(0,71)	14,10	(0,54)	563,90	(0,78)
Oscuro	70,30		-9,50		14,90		564,80	
M96	65,40	<b>63,87</b>	-3,40	<b>-3,40</b>	12,30	<b>11,63</b>	575,70	<b>572,30</b>
Verde	62,80	(1,11)	-3,20	(0,16)	11,70	(0,57)	571,70	(2,57)
Oscuro	63,40		-3,60		10,90		569,50	
M101	61,90	<b>62,53</b>	-4,30	<b>-4,67</b>	16,20	<b>18,33</b>	571,70	<b>571,37</b>
Verde	60,70	(1,81)	-4,90	(0,26)	18,70	(1,61)	569,50	(1,41)
Oscuro	65,00		-4,80		20,10		572,90	
M119	58,90	<b>54,60</b>	-5,50	<b>-5,23</b>	13,70	<b>14,23</b>	569,10	<b>569,73</b>
Verde	53,40	(3,14)	-5,10	(0,19)	15,20	(0,68)	570,40	(0,53)
Oscuro	51,50		-5,10		13,80		569,70	
M121	56,70	<b>57,90</b>	-5,30	<b>-4,37</b>	15,50	<b>16,33</b>	570,30	<b>571,57</b>
Verde	58,90	(0,91)	-3,70	(0,68)	15,80	(0,97)	572,20	(0,90)
Oscuro	58,10		-4,10		17,70		572,20	

**Tabla 3.14.** Valores cromáticos modelo CIE L\* a\* b\* del color verde de las pinturas murales del Patio de Banderas.

El espectro de reflectancia de los verdes se caracteriza generalmente por presentar un máximo de reflectancia en la región azul-verde, y dos bandas de absorción principal

en las regiones UV-violeta y rojo-IR cercano del espectro. El verdigris muestra un máximo de reflectancia a 520 nm y una banda de absorción centrada en 720 nm, mientras que la de la malaquita aparece en torno a 800 nm y su máximo a 540 nm. Por su parte, el espectro de la tierra verde tiene una banda de absorción entrada en 760 nm pero menos pronunciada y menos simétrica que la de los otros pigmentos (Amadori et al. 2012; Aceto et al. 2014). A partir del análisis espectral mostrado en la **figuras 3.22 y 3.23**, se observa que, en términos generales, todos los espectros de los colores verdes analizados en este trabajo tienen una forma similar. Específicamente, estos espectros se caracterizan por presentar un máximo de reflectancia en torno a 560 nm situado entre dos mínimos (máximos de absorción) a aproximadamente 400 y 750 nm, y un hombro en torno a 490 nm. Estos rasgos espectrales son característicos del pigmento tierra verde, donde los máximos de absorción pueden explicarse por transiciones de transferencia de carga entre los iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Estas transiciones electrónicas son las responsables del color de los minerales de la tierra verde (Cheilakou et al. 2014).

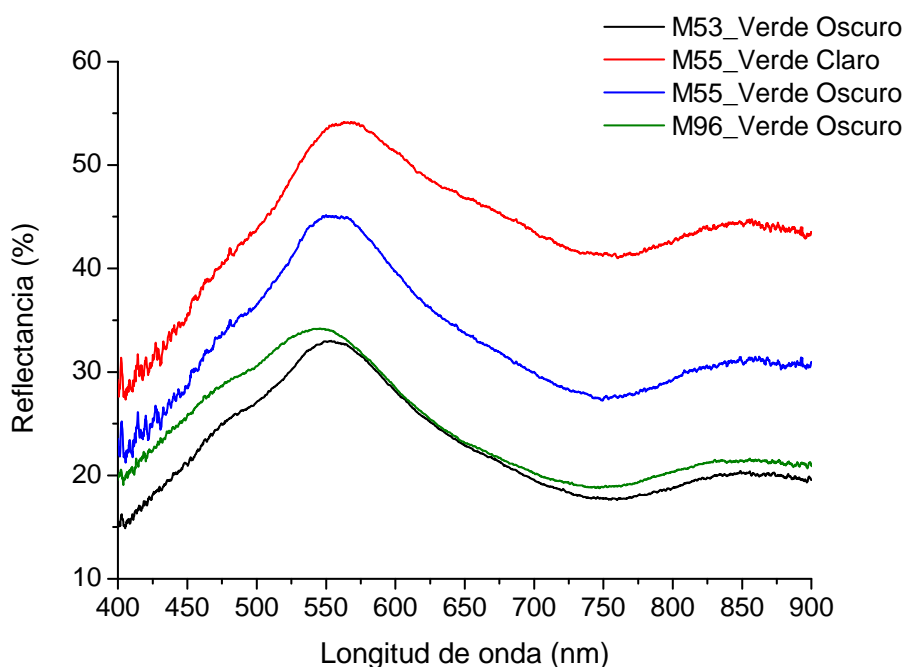


**Figura 3.22.** Espectros de reflectancia de una parte de los verdes analizados (posiblemente glauconita).

Los análisis por FRX-DRX ya mostraron el uso de este pigmento en las pinturas del Patio de Banderas, con la limitación de no poder diferenciar entre glauconita y celadonita, dato importante para poder confirmar el uso de Tierra de Verano como uno de los pigmentos verdes empleados. Investigadores han utilizando la espectroscopia de reflectancia visible para diferenciar entre glauconita y celadonita (Hradil et al. 2004; Moretto et al. 2011; Marey Mahmoud 2013). Según estos estudios, el espectro de la



celadonita se caracteriza por presentar un máximo de reflectancia a 522 nm correspondiente a la región azul-verde, mientras que el espectro de la glauconita muestra un máximo de reflectancia a 569 nm, en la región verde-amarillo, y un hombro aproximadamente a 485 nm. Además, el espectro de la glauconita muestra una forma diferente; mayor reflectancia y pendiente más baja a  $\lambda > 600$  nm respecto al espectro de la celadonita. Utilizando como referencia los espectros de la glauconita (GB) y de la celadonita (CMB) recogidos en Moretto et al.2011, los espectros de reflectancia de los colores verdes bajo estudio (**figura 3.22 y 3.23**) muestran un patrón similar a la glauconita para las muestras M53\_Verde claro, M54\_Verde claro., M119\_Verde oscuro, M121\_Verde claro. y M121\_Verde oscuro, mientras que los espectros de las muestras M53\_Verde oscuro, M55\_Verde claro, M55\_Verde oscuro y M96\_Verde oscuro se pueden considerar como la superposición de la glauconita y la celadonita. La banda de reflectancia más ancha, la pendiente más pronunciada para valores de  $\lambda > 600$  nm y el máximo de reflectancia desplazado más hacia el azul ( $\approx 551.2$ nm) respecto al de las otras muestras ( $\approx 561.2$ nm) hacen pensar en la presencia de ambos minerales en la tierra verde empleada.

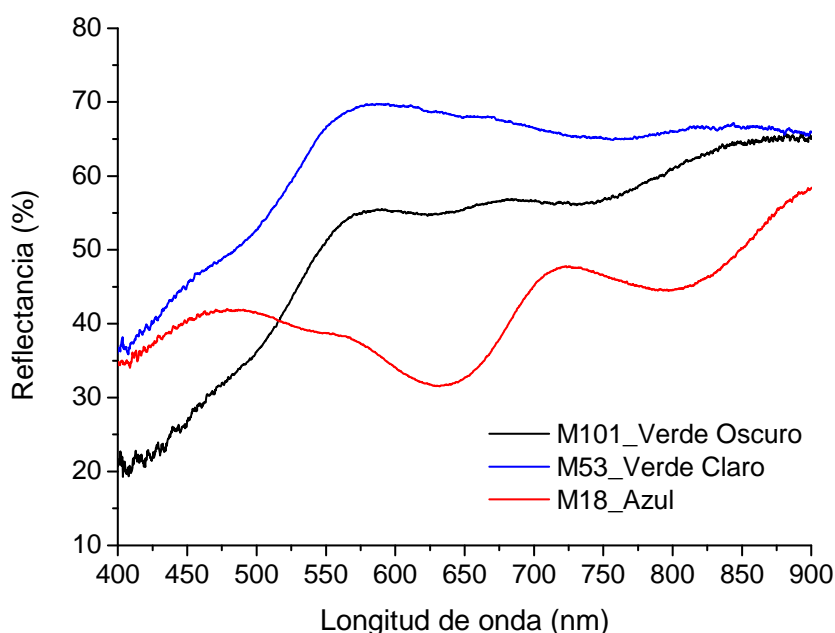


**Figura 3.23.** Espectros de reflectancia de una parte de los verdes analizados (posiblemente glauconita + celadonita).

La FRX-DRX identifica la presencia de dos tipos de tierra verde empleada como pigmento verde en las pinturas murales del Patio de Banderas: la tierra verde I con clorita y Cr en su composición, además de glauconita y/o celadonita, y la tierra verde II con solo glauconita y/o celadonita. La espectroscopia de reflectancia corrobora en

uso de tierra verde y abre la posibilidad de una nueva tipología. La tierra verde II estaría formada por una mezcla de glauconita y celadonita (M96\_Verde oscuro), mientras que la tierra verde I englobaría dos tipos, un formado por glauconita + clorita + Cr (M53\_Verde claro, M54\_Verde claro, M119\_Verde oscuro, M121\_Verde claro y M121\_Verde oscuro) y otro en el que también se incluiría la celadonita (M53\_Verde oscuro, M55\_Verde claro y M55\_Verde oscuro).

No obstante, teniendo en cuenta que el espectro reflectancia puede modificarse según la cantidad de pigmento blanco (calcita) en el que el pigmento esté diluido (Appolonia et al. 2009), y que no existe una coherencia directa con los datos de FRX-DRX (muestras con distinto espectro pero con los mismos resultados de FRX-DRX, como puede ser la muestra M55 y la M121 para ambos tonalidades de verde), para una identificación inequívoca de la glauconita y la celadonita, y como ya se comentó anteriormente, sería necesario el uso de otras técnicas complementarias que permitan de distinción de estos minerales.



**Figura 3.24.** Espectro de reflectancia de la muestra M101\_Verde Oscuro (tierra verde + azul egipcio) donde se observan las contribuciones de los dos pigmentos por comparación con el espectro M18\_Azul (azul egipcio) y M53\_Verde Claro (tierra verde).

En el color verde de los fragmentos M20, M101 y M132 donde la FRX y DRX corroboraron la presencia de azul egipcio, determinar mediante espectroscopia de reflectancia el tipo de mineral presente en la tierra verde empleada para estas muestras

es prácticamente imposible, ya que la presencia del azul egipcio enmascara parte de los rasgos espectrales que permiten diferenciar entre glauconita y celadonita. En la **figura 3.24** la presencia del azul egipcio se intuye por la banda de absorción a 630 nm y el incremento de reflectancia en la región del rojo en el espectro de la muestra M101\_Verde Oscuro.

#### 3.4.2.5. Amarillo

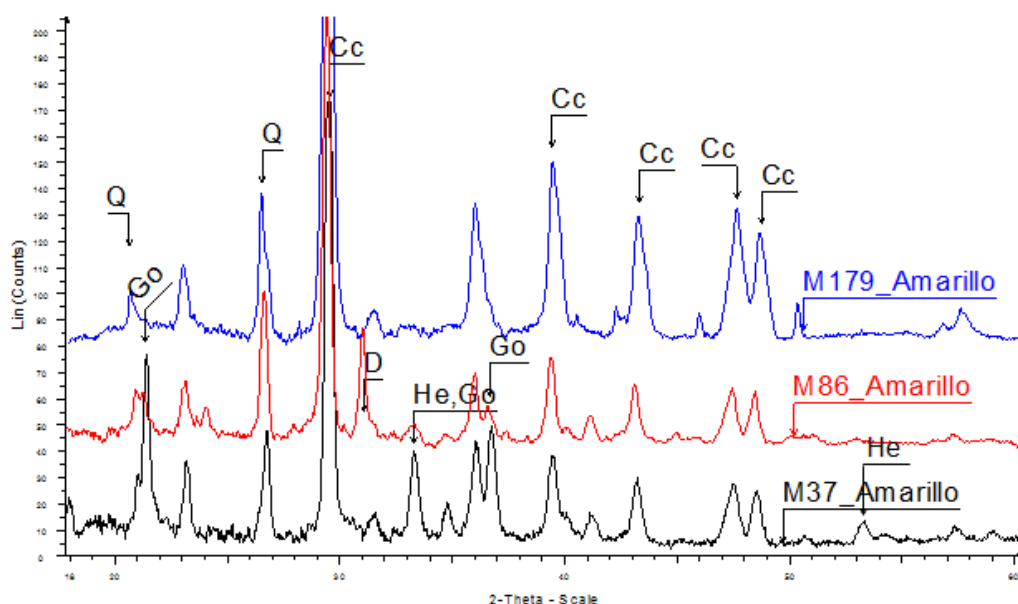
La presencia de Fe como uno de los elementos mayoritarios identificado mediante FRX en el color amarillo presente en las muestras M20, M37, M54, M68, M81, M86, M96, M148, M179 y M181, sugiere una capa pictórica formada principalmente por óxidos e hidróxidos de hierro (**tabla 3.15**). La ausencia de As y Pb permite además excluir el uso de otros compuestos como el PbO (massicot o litargirio) y As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (oropimente) también empleados en época romana como pigmento amarillo (Mazzocchin et al. 2003; Siddall 2006). La DRX acoplada a la FRX en el equipo portátil confirma lo anterior, mostrando la goethita como la principal fase cristalina presente en los colores amarillos analizados, a excepción de la M54 y M179 donde probablemente la concentración por debajo del límite de detección de la técnica, o mineral con una baja cristalinidad impiden su identificación mediante esta técnica (**figura 3.25**). No obstante, el color y los datos de FRX, muy similares a la del resto de amarillos analizado, hacen pensar en este mineral como responsable del color amarillo también en estas muestras.

MUESTRA	FRX	DRX
M20_Amarillo	Ca, Fe, Cu, K, Mn, (Ti, Sr, Pb)	Cc, Q, Go, D, (He)
M37_Amarillo	Fe, Ca, Cu, (Ti, Mn, Pb)	Cc, Q, Go, (He)
M54_Amarillo	Ca, Fe, Cu, (S, K, Ti, Mn, Sr)	Cc, Q
M68_Amarillo	Ca, Fe, Cu, (S, K, Ti, Mn, Pb, Sr)	Cc, Q, Go
M81_Amarillo	Ca, Fe, Cu, (K, Ti, Mn, Sr)	Cc, Q, Go
M86_Amarillo	Fe, Ca, Cu, (K, Ti, Mn, Sr)	Cc, Q, Go, D
M96_Amarillo	Ca, Fe, Cu, K, Ti, Mn, (S, Sr)	Cc, Q, Go, D
M148_Amarillo	Ca, Fe, Cu, Hg, (S, K, Ti, Mn)	Cc, Q, Go, Ci, Ar
M179_Amarillo	Fe, Ca, Cu, K, Ti, Mn, (S, Sr)	Cc, Q
M181_Amarillo	Fe, Ca, Cu, (Ti, Mn, Sr)	Cc, Q, Go, (He)

**Tabla 3.15.** Resultados FRX y DRX del color amarillo.

En la naturaleza, habitualmente los oxihidróxidos y los óxidos de hierro aparecen mezclados con minerales de la arcilla (caolinita, illita, esmectita, etc.). Estas mezclas, usadas desde siempre como pigmento, son los conocidos pigmentos ocre (Hradil et al. 2003; Duran, Perez-Rodriguez, et al. 2011; Garofano et al. 2011). Aunque normalmente al ocre se le asocia una tonalidad amarillenta, el color de estos

pigmentos naturales puede variar del amarillo pálido al rojo y marrón, encontrándose, incluso, variantes de pálidos violetas y púrpuras (Cornell & Schwertmann 1996; de Faria & Lopes 2007). Aunque su composición química es básicamente la misma, su coloración depende, entre otras cosas, de la naturaleza del óxido de hierro (cromóforo) presente. Así, los ocre de color rojo oscuro son más ricos en hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , mientras que el amarillo contiene principalmente óxido de hierro hidratado, goethita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ó  $\alpha\text{-FeOOH}$  (Genestar & Pons 2005). Otro factor que también puede influir en el color de los ocre en la presencia de otros óxidos metálicos, como el caso de los óxidos de manganeso que dan lugar a ocre de color marrón (Hradil et al. 2003).



**Figura 3.25.** Diagrama de DRX del color amarillo de algunos de los fragmentos analizados.

El pico característico de las arcillas a  $2\theta \approx 20^\circ$  (Brindley & Brown 1980) se observa ligeramente en las muestras M86 y M96, lo que indicaría el uso del amarillo ocre en estas decoraciones (**figura 3.25**). En el resto de muestras, este pico no es tan evidente, aunque tampoco puede descartarse. Para una completa identificación sería necesaria la aplicación de otras técnicas complementarias como la espectroscopia FTIR según se indicó en la primera parte de este capítulo (Garofano et al. 2011). La dolomita, identificada también mediante DRX en el color amarillo de las muestras M86 y M96 (**figura 3.25**), puede proceder del mortero sobre el que estas capas de color están directamente depositadas, o bien, que esta fase se encuentre directamente acompañando a la goethita en la formulación del pigmento. Este es el caso del color amarillo M20, donde la disposición de capas y su ausencia en los colores negro y verde depositados sobre el mortero, indica que la dolomita detectada solo puede proceder del color amarillo en sí mismo. El estudio por DRX muestra también la

presencia de hematita, aunque en baja proporción, en el color amarillo de las muestras M20, M37 y M181 (figura 3.25).

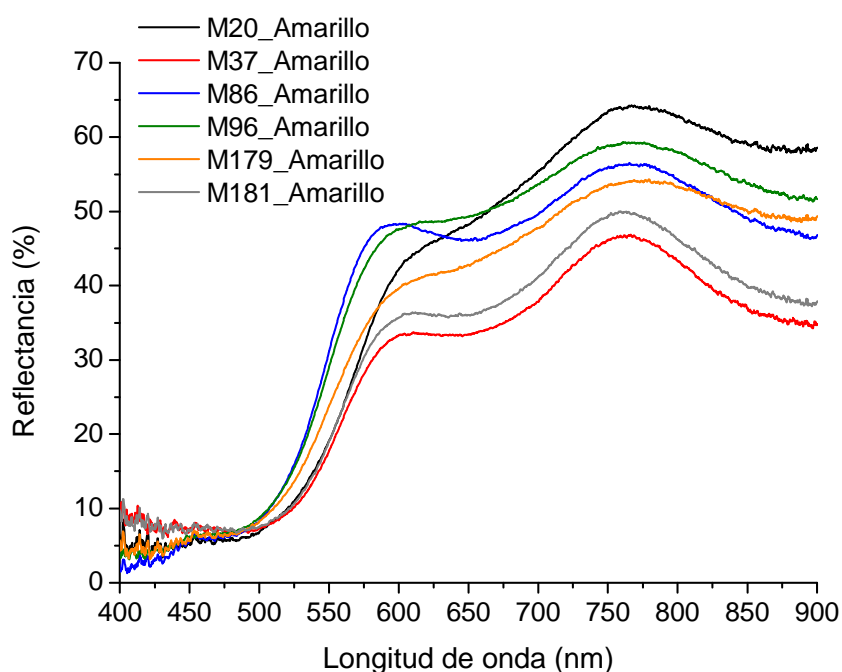
Muestra	Valores cromáticos						$\lambda_D$	$\lambda_D$ media
	L*	L* media	a*	a* media	b*	b* media	(nm)	(nm)
M20	60,20	<b>62,20</b>	17,30	<b>19,47</b>	35,30	<b>33,37</b>	587,80	<b>587,50</b>
Amarillo	64,40	(1,72)	19,70	(1,68)	30,30	(2,19)	587,60	(0,29)
	62,00		21,40		34,50		587,10	
M37	55,00	<b>55,10</b>	17,40	<b>17,63</b>	29,90	<b>29,73</b>	586,80	<b>586,97</b>
Amarillo	54,70	(0,37)	17,20	(0,48)	30,00	(0,31)	586,60	(0,39)
	55,60		18,30		29,30		587,50	
M54	83,80	<b>86,70</b>	9,30	<b>9,67</b>	36,40	<b>36,40</b>	580,40	<b>580,67</b>
Amarillo	87,60	(2,10)	9,40	(0,45)	36,60	(0,16)	579,80	(0,84)
	88,70		10,30		36,20		581,80	
M68	81,10	<b>80,63</b>	8,20	<b>7,83</b>	35,70	<b>33,87</b>	583,60	<b>582,37</b>
Amarillo	79,00	(1,19)	8,30	(0,59)	33,70	(1,43)	583,50	(1,67)
	81,80		7,00		32,20		580,00	
M81	77,20	<b>73,77</b>	10,50	<b>10,53</b>	39,80	<b>38,67</b>	581,10	<b>581,13</b>
Amarillo	66,80	(4,93)	11,40	(0,69)	38,10	(0,80)	581,90	(0,61)
	77,30		9,70		38,10		580,40	
M86	71,00	<b>72,20</b>	12,00	<b>12,03</b>	37,50	<b>37,53</b>	582,10	<b>582,10</b>
Amarillo	73,20	(0,91)	11,40	(0,53)	35,80	(1,43)	582,00	(0,08)
	72,40		12,70		39,30		582,20	
M96	68,70	<b>68,97</b>	14,00	<b>14,90</b>	38,10	<b>40,40</b>	583,10	<b>583,23</b>
Amarillo	69,40	(0,31)	15,10	(0,67)	42,00	(1,67)	583,10	(0,19)
	68,80		15,60		41,10		583,50	
M179	61,70	<b>63,37</b>	16,80	<b>15,23</b>	26,30	<b>26,03</b>	587,20	<b>585,73</b>
Amarillo	66,90	(2,50)	14,30	(1,11)	26,20	(0,31)	584,10	(1,27)
	61,50		14,60		25,60		585,90	
M181	57,70	<b>57,83</b>	17,80	<b>18,30</b>	29,70	<b>30,87</b>	586,90	<b>586,90</b>
Amarillo	57,20	(0,58)	18,90	(0,45)	31,60	(0,83)	587,10	(0,16)
	58,60		18,20		31,30		586,70	

**Tabla 3.16.** Valores cromáticos modelo CIE L\* a\* b\* del color amarillo de las pinturas murales del Patio de Banderas.

En los tres casos parece que la hematita procede de la propia capa de color amarillo y no de capas subyacentes, ya que ni en la muestra M20 ni en la M181 aparece el color rojo asociado a este mineral, y en la muestra M37, el color rojo está depositado sobre la capa de color amarillo no interfiriendo en la caracterización por rayos X de ésta última. Así, la hematita parece haber sido añadida intencionadamente para crear la

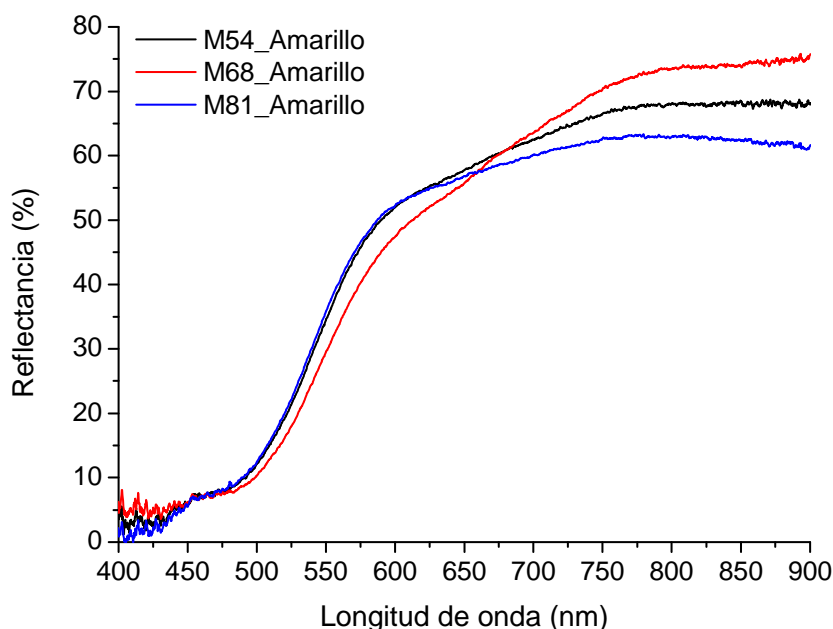
tonalidad desea tal y como verifica los datos de colorimetría (**tabla 3.16 y figura 3.9**), que muestran para estos colores valores de  $a^*$  y  $\lambda_D$  más altos, indicando una mayor contribución del color rojo, y un desplazamiento hacia la zona de color rojo del espectro visible respectivamente. No obstante, en todos los casos los datos de colorimetría muestran valores correspondientes al amarillo con el parámetro  $b^*$  bastante elevado ( $b^* > 26$ ) y  $\lambda_D$  en la región del espectro correspondiente al amarillo (580,67 - 587,50 nm) (Edreira et al. 2003).

Las curvas de los espectros de reflectancia obtenidos de las zonas amarillas analizadas (**figuras 3.26 y 3.27**), se caracterizan por presentar una fuerte absorción en la zona azul-verde del espectro visible, para luego experimentar un incremento brusco (fuerte pendiente positiva) en el intervalo 530 - 570 nm. Aunque el espectro de los pigmentos amarillos a base de Fe (goethita como cromóforo) presenta rasgos espectrales que los caracterizan, no es así para la mayor parte de los pigmentos amarillos que presentan un espectro con forma sigmoidal, donde el punto de inflexión es el rasgo característico que se utiliza para su identificación.



**Figura 3.26.** Espectros reflectancia de los amarillos analizados.

En el caso de los pigmentos amarillos usados en época romana, que es el caso que nos ocupa, el litargirio presenta el punto de inflexión alrededor de 455 nm, el oropimente en el intervalo 490 - 510 nm, mientras que los pigmento amarillos a base de Fe lo presentan entre 535 - 555 nm (Paz Rebollo San Miguel 2011; Aceto et al. 2014).



**Figura 3.27.** Espectros reflectancia de los amarillos a base una goethita más pura o un amarillo ocre más diluido.

No obstante, hay que tener en cuenta que los puntos de inflexión pueden variar en gran medida cuando estos pigmentos se mezclan con otros, como puede ser con un pigmento blanco (Gargano et al. 2006), de modo que los valores citados deben considerarse solo como valores indicativos. En los colores amarillos analizados, no solo los puntos de inflexión de sus espectros (540-550 nm) (**tabla 3.17**) confirman el uso de pigmento amarillo a base de Fe, sino también la presencia de dos bandas de absorción centradas aproximadamente a 640 nm y 900 nm (**figuras 3.26 y 3.27**), y ausentes en los otros pigmentos amarillos de la época. Según los espectros de referencia encontrados en la bibliografía, esta banda de absorción menos visible en el color amarillo de las muestras M54, M68 y M81 (**figuras 3.27**), podría indicar el uso de una goethita más pura, mientras que en el resto de muestras, el espectro se asemejaría más al correspondiente a un amarillo ocre (Aceto et al. 2014). No obstante este efecto también podría atribuirse a una menor concentración de pigmento que diluye las características espectrales del mismo (Gil et al. 2014).

El amarillo y rojo ocre tiene espectros de reflectancia similares, de modo que la influencia de la hematita en el amarillo de las muestras M20, M37 y M181 se observa únicamente en el desplazamiento del punto de inflexión a  $\lambda$  mayores; 569, 652 y 561 respectivamente (**figuras 3.26 y tabla 3.17**).

<b>MUESTRA</b>	<b>Punto de inflexión (nm)</b>
M20_Amarillo	569
M37_Amarillo	562
M54_Amarillo	543
M68_Amarillo	547
M81_Amarillo	540
M86_Amarillo	549
M96_Amarillo	549
M179_Amarillo	550
M181_Amarillo	561

**Tabla 3.17.** Punto de inflexión de los espectros de reflectancia visible del color amarillo.

#### 3.4.2.6. Rojo

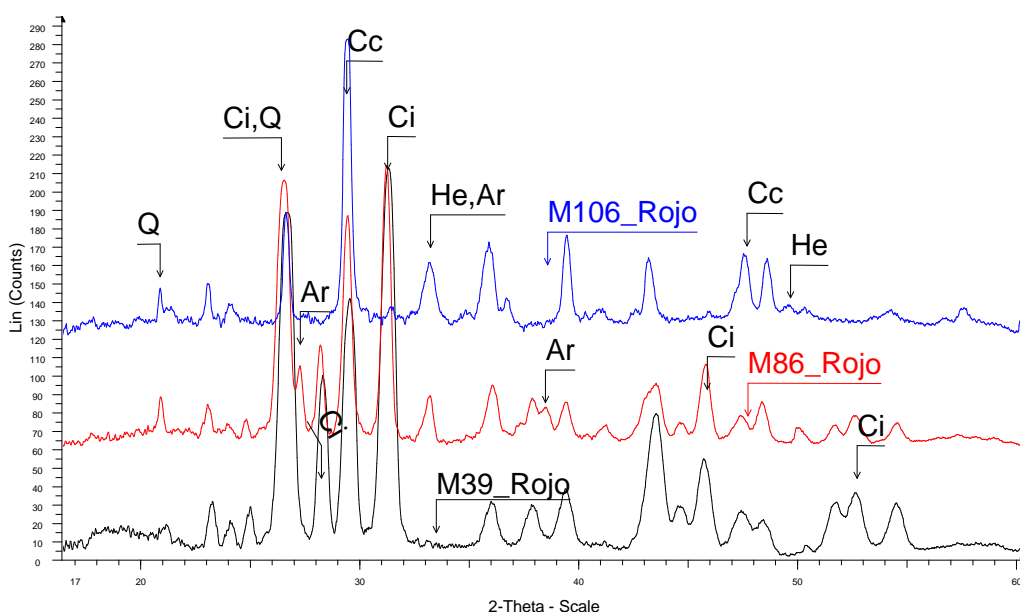
El rojo, junto con el verde, el blanco y el amarillo, es otra de las tonalidades más utilizada en las pinturas murales romanas del Patio del Banderas, apareciendo en los fragmentos M37, M39, M56, M86, M91, M101, M106 (en varios tonos), M112, M114, M115, M119 y M148. En las zonas de color rojo analizadas, los datos de FRX muestran el Fe como uno de los elementos mayoritarios, resaltando también la presencia de Hg y S en algunos casos (M39, M86 y M148) (**tabla 3.18**). La identificación de estos elementos sugiere el empleo de óxidos de Fe y sulfuro de mercurio como pigmentos para esta coloración. La DRX corrobora estos análisis, observándose en los diagramas la difracción del cinabrio (HgS) en las muestras indicadas, y de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) en el resto de los rojos analizados (**tabla 3.18 y figura 3.28**). Aunque los diagramas de DRX no muestran el pico a  $20^\circ$  característico de la difracción de las arcillas, la identificación por FRX de potasio y titanio puede ser indicativo de la presencia de estos minerales (Besoain 1985; Bernal et al. 2003).

El pigmento rojo ocre, tanto en su forma natural como artificial (tostado) fue ampliamente usado por los romanos. Su fabricación artificial ya era conocida por Plinio mediante la calcinación del amarillo ocre que da lugar a la eliminación del agua y a la formación del óxido de hierro anhidro a temperaturas relativamente bajas  $260 - 280^\circ\text{C}$  (Pomiès & Menu 1999; Ruan et al. 2002; de Faria & Lopes 2007). En este proceso la goethita vira a un rojo vivo y dependiendo de la temperatura obtendremos una variedad de tonos que está en función de su forma de cristalización; estos tonos van de un rojo intenso a un rojo oscuro, llegando incluso al negro (Delamare 1987). En la naturaleza el rojo ocre aparece en regiones volcánicas donde la actividad termal produce la deshidratación natural de los amarillos (Doerner 1998).



MUESTRA	FRX	DRX
M37_Rojo	Fe, Ca, Cu, (K, Ti, Mn, Pb)	Cc, Q, He
M39_Rojo	Ca, Cu, Hg, Fe, S, (K, Ti, Mn, Sr)	Cc, Q, Ci
M56_Rojo	Fe, Ca, Cu, K, Ti, Mn (Pb, Sr)	Cc, Q, He, Cup
M86_Rojo	Ca, Fe, Cu, Hg, (S, K, Ti, Mn, Sr)	Cc, Q, Ci, Ar, (He)
M91_Rojo	Fe, Ca, Cu, K, (S, Ti, Cr, Mn)	Cc, Q, He
M101_Rojo	Ca, Fe, Cu, (S, K, Ti, Mn)	Cc, Q, He
M106_Rojo	Fe, Ca, Cu, (K, Ti, Mn, Pb)	Cc, Q, He
M106_Rojo claro	Ca, Fe, Cu, Pb, (K, Ti, Mn)	Cc, Q, He
M112_Rojo	Fe, Ca, Cu, Pb, Mn, (K, Ti)	Cc, Q, He
M114_Rojo	Ca, Fe, Cu, (S, K, Ti, Mn, Pb, Sr)	Cc, Q, He
M115_Rojo	Ca, Fe, Cu, (S, K, Ti, Mn, Pb, Sr)	Cc, Q, He
M119_Rojo	Ca, Fe, Cu, (S, K, Ti, Mn, Pb)	Cc, Q, He
M148_Rojo	Fe, Hg, Cu, Ca, S, K, Ti, Mn	Cc, Q, Ci

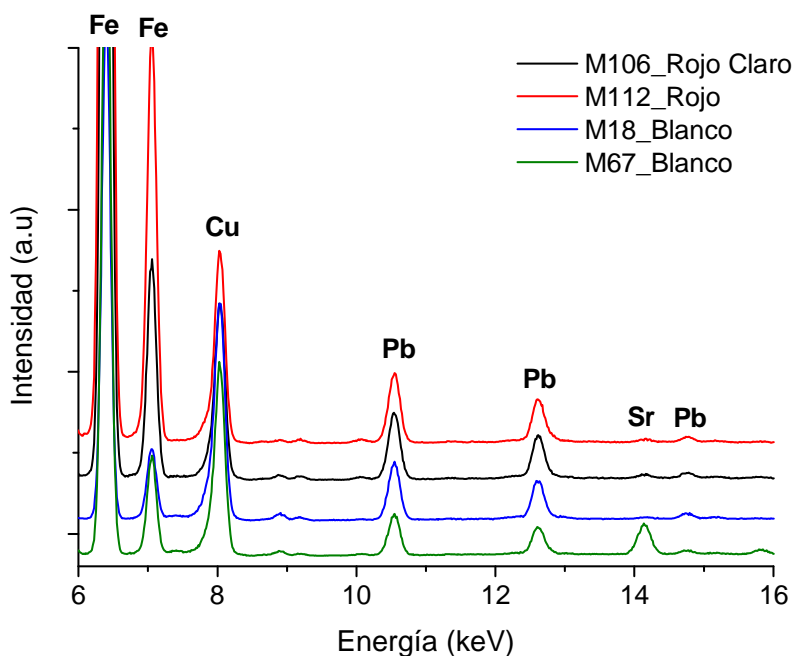
**Tabla 3.18.** Resultados FRX y DRX del color rojo.



**Figura 3.28.** Diagrama de DRX del color rojo de algunos de los fragmentos analizados.

A diferencia del rojo ocre, el sulfuro de mercurio es un pigmento caro, ya sea en su forma mineral natural (cinabrio) o en su versión sintética (bermellón). Los romanos lo consideraban como uno de sus pigmentos más valiosos (Pliny the Elder 1968) ya que era el único pigmento rojo brillante conocido en la época. Los restantes pigmentos rojos empleados en época romana como el rojo ocre o el minio ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) presentaban características que eran, en cuanto a color y propiedades, muy distintas a las del

brillante rojo bermellón (Báez Aglio & San Andrés Moya 2003). Plinio y Vitruvio en sus tratados se refieren a este pigmento como minio haciendo referencia al cinabrio extraído de las minas españolas de Sisapo (actual Almadén) de las que se extraía gran cantidad de mineral de muy alta calidad (Mazzocchin et al. 2008; Duran, Perez-Rodriguez, et al. 2011). Aunque el filósofo griego Teofrasto (372-287 a.C.) en su obra *De Lapidibus* cita dos tipos de cinabrio, uno natural de Iberia y otro artificial de Éfeso, parece claro que en ambos casos se refería al producto natural, ya que no hay evidencias que indiquen el conocimiento en aquella época de la variedad sintética fabricada por el método “vía seca”, inventado en China a principios de la Era Cristiana, y traído a Occidente por los árabes en el siglo VIII (Gettens et al. 1972). Por tanto, y aunque la DRX y FRX no permite distinguir entre la variante natural y la sintética (Van der Snickt et al. 2008), es evidente que en las muestras estudiadas en este trabajo siempre nos encontraremos ante cinabrio, la variedad natural del pigmento.



**Figura 3.29.** FRX de alguno de los colores analizados que presentan Pb en su composición.

Debido a su alto coste y aprecio, el cinabrio fue muy adulterado ya desde tiempos clásicos. Plinio comenta cómo los comerciantes añadían diversos materiales –minio, ocre rojo, ladrillo machacado– para abaratar el pigmento (Pliny the Elder 1968). No obstante, es preciso señalar que no siempre esta adición suponía una adulteración y a veces el cinabrio era mezclado con minio o con ocre rojo por el artista, de forma intencionada, para conseguir un color específico (Báez Aglio & San Andrés Moya

2003). Esta práctica parece manifestarse en algunas de las pinturas analizadas del Patio de Banderas. Así en el color rojo de la muestra M86, la DRX detecta junto al cinabrio, la presencia de hematita en baja proporción (**figura 3.28**). En otros rojos analizados, aunque la DRX no muestra claramente la presencia de ninguna otra fase a parte de la hematita o el cinabrio, la FRX sí revela la presencia de Pb, siendo especialmente evidente en el color rojo claro de la muestras M106 y en el rojo de la M112 (**figura 3.29**). La presencia de este elemento puede estar relacionada con el minio, pigmento rojo que pudiera haber sido añadido al rojo ocre para conseguir la tonalidad deseada. No obstante, la presencia de este elemento en otros colores de estas pinturas murales, como el azul y el blanco de la muestra M18, o el blanco de la muestra M67, también sugiere la posibilidad de que sea el blanco de plomo (cerusita,  $\text{PbCO}_3$  y/o hidrocerusita  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ), en lugar del minio, el pigmento añadido a la mezcla para obtener el color buscado, como ya se ha identificado en otras pinturas murales romanas del sur peninsular (García Bueno et al. 2000).

Los valores de colorimetría de los distintos rojos analizados se caracterizan por presentar todos ellos valores positivos y relativamente elevados de  $a^*$  y  $b^*$  (**tabla 3.19 y figura 3.9**). Con los colores amarillos ocurría algo parecido, sus valores de  $a^*$  y  $b^*$  también eran positivos y relativamente altos, pero antes se cumplía  $b^* > a^*$ , ahora para los rojos ocurre justamente lo contrario, aunque la componente amarilla ( $b^*$ ) sigue siendo alta, ésta disminuye, aumentando simultáneamente el valor de  $a^*$  y con ello la contribución del rojo. Entre los pigmentos rojos identificados llama la atención la diferencia de valores encontrados entre el rojo ocre y el cinabrio. Así, y como también observara Oltrogge (Oltrogge 2008), los valores de  $a^*$  son mayores para el cinabrio que para los óxidos de hierro con una media de 37.79 y 22.27 respectivamente para las muestras analizadas en este trabajo. Los valores de  $L^*$  más altos también corresponden a las muestras M39, M86 y M148. En cuanto a los valores de  $\lambda_D$ , estos son también ligeramente superiores para el cinabrio que para el rojo ocre, aunque en este caso la diferencia no es tan grande incluyéndose todos en el rango 600 - 610 nm. Estos valores de  $\lambda_D$  corresponden a la zona del espectro asociada al color anaranjado, pero ya muy próximo al inicio del color rojo ( $\approx 620$  nm).

Muestra	Valores cromáticos						$\lambda_D$	$\lambda_D$ media
	$L^*$	$L^*$ media	$a^*$	$a^*$ media	$b^*$	$b^*$ media	(nm)	(nm)
M37	42,70	<b>43,03</b>	17,50	<b>17,93</b>	8,20	<b>7,93</b>	606,60	<b>608,53</b>
Rojo	41,30	(1,57)	18,60	(0,48)	8,10	(0,31)	609,40	(1,37)
	45,10		17,70		7,50		609,60	
M39	58,80	<b>56,43</b>	38,60	<b>39,37</b>	17,30	<b>17,37</b>	612,10	<b>613,17</b>
Rojo	56,30	(1,88)	41,00	(1,16)	18,00	(0,49)	613,80	(0,76)
	54,20		38,50		16,80		613,60	
M56	51,70	<b>51,90</b>	14,30	<b>14,57</b>	8,00	<b>8,30</b>	600,90	<b>600,60</b>

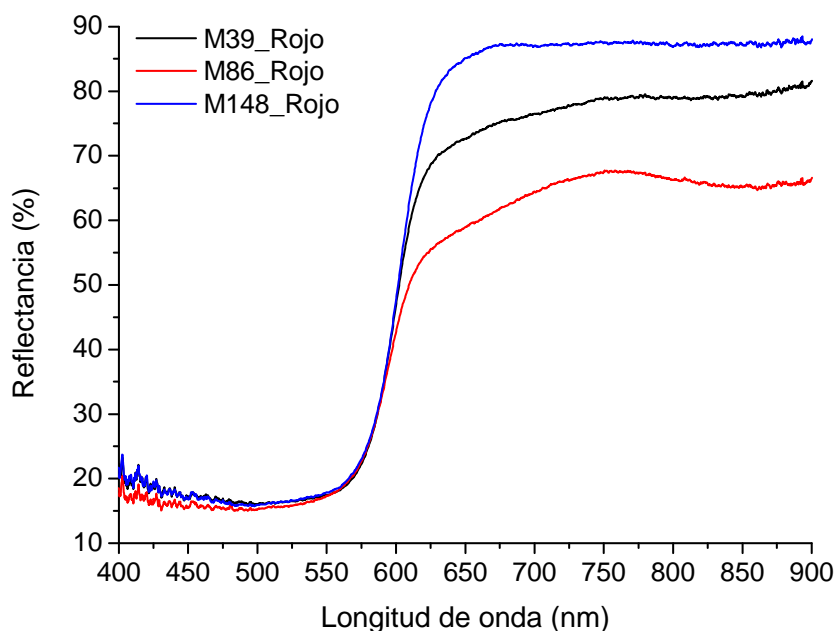
Muestra	Valores cromáticos						$\lambda_D$	$\lambda_D$ media
	L*	L* media	a*	a* media	b*	b* media	(nm)	(nm)
Rojo	53,10	(0,91)	13,80	(0,76)	8,30	(0,24)	599,20	(1,04)
	50,90		15,60		8,60		601,70	
M86	57,30	<b>56,97</b>	31,90	<b>31,73</b>	16,60	<b>16,87</b>	600,20	<b>603,47</b>
Rojo	56,70	(0,25)	31,10	(0,46)	16,80	(0,25)	604,80	(2,32)
	56,90		32,20		17,20		605,40	
M91	48,40	<b>46,93</b>	26,10	<b>26,37</b>	14,30	<b>14,37</b>	604,20	<b>604,60</b>
Rojo	43,90	(2,15)	26,60	(0,21)	14,00	(0,33)	605,90	(0,94)
	48,50		26,40		14,80		603,70	
M101	45,80	<b>45,70</b>	24,50	<b>24,90</b>	11,00	<b>11,53</b>	609,50	<b>608,73</b>
Rojo	45,20	(0,37)	25,70	(0,57)	11,60	(0,41)	609,90	(1,38)
	46,10		24,50		12,00		606,80	
M106	46,80	<b>45,17</b>	21,10	<b>21,73</b>	12,90	<b>13,40</b>	600,80	<b>600,97</b>
Rojo	44,50	(1,16)	22,00	(0,45)	14,00	(0,45)	600,40	(0,54)
	44,20		22,10		13,30		601,70	
M106	52,10	<b>53,40</b>	30,30	<b>28,23</b>	18,60	<b>17,07</b>	602,30	<b>600,17</b>
Rojo Claro	52,50	(1,56)	25,60	(1,96)	16,40	(1,09)	600,40	(1,84)
	55,60		28,80		16,20		597,80	
M112	49,80	<b>49,97</b>	28,00	<b>28,57</b>	17,30	<b>18,03</b>	602,00	<b>601,60</b>
Rojo	51,00	(0,78)	27,80	(0,95)	17,90	(0,66)	600,90	(0,50)
	49,10		29,90		18,90		601,90	
M114	50,30	<b>48,57</b>	21,10	<b>20,40</b>	11,40	<b>11,07</b>	603,30	<b>603,90</b>
Rojo	47,50	(1,24)	20,20	(0,51)	10,80	(0,25)	603,60	(0,65)
	47,90		19,90		11,00		604,80	
M115	48,60	<b>48,60</b>	24,50	<b>23,70</b>	17,30	<b>16,13</b>	598,70	<b>599,13</b>
Rojo	49,60	(0,82)	24,00	(0,80)	16,00	(0,90)	599,50	(0,33)
	47,60		22,60		15,10		599,20	
M119	44,30	<b>46,27</b>	21,10	<b>19,30</b>	9,50	<b>9,57</b>	608,60	<b>605,30</b>
Rojo	47,30	(1,39)	18,50	(1,28)	9,30	(0,25)	604,50	(2,43)
	47,20		18,30		9,90		602,80	
M148	60,00	<b>59,00</b>	40,70	<b>42,27</b>	19,30	<b>20,10</b>	610,40	<b>610,50</b>
Rojo	60,00	(1,41)	42,30	(1,27)	19,60	(0,93)	611,70	(0,94)
	57,00		43,80		21,40		609,40	

**Tabla 3.19.** Valores cromáticos modelo CIE L\* a\* b\* del color rojo de las pinturas murales del Patio de Banderas.

El mecanismo que determina la absorción de la radiación UV - Vis por parte de los pigmentos rojos está muy bien definido, así el minio y el cinabrio (igual que pasaba con el oropimente y el litargiro) presenta el comportamiento típico de un

semiconductor, mientras que el rojo ocre que contiene óxidos de hierro, al igual que el amarillo ocre, debe su color a las transiciones de transferencia de carga del ligando al metal. Los espectros de reflectancia de estos pigmentos rojos tienen en común su forma sigmoïdal con un punto de inflexión que se convierte en un máximo al calcular la primera derivada del espectro (Aceto et al. 2014).

La primera derivada del minio muestra un máximo entre 560 - 570 nm, mientras que el cinabrio lo tiene entre 590 - 605 nm (Aceto et al. 2014). La forma de los espectro del color rojo de las muestras M39, M86 y M148 y su punto de inflexión, a 600 nm, 597 nm y 603 nm respectivamente (**tabla 3.20**) coincide con las características espectrales del cinabrio, corroborando la presencia de este pigmento en estas muestras (**figura 3.30**).

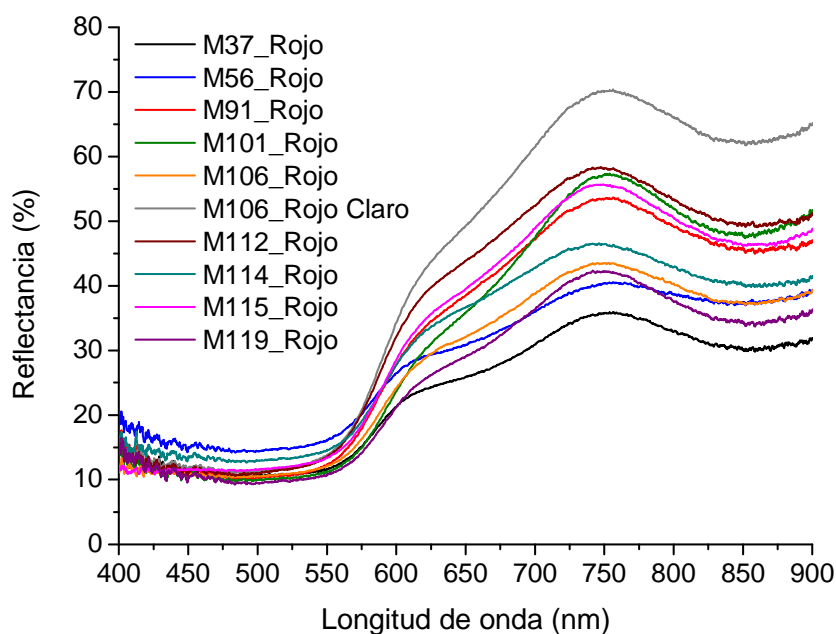


**Figura 3.30.** Espectros reflectancia del color rojo a base de cinabrio

El resto de rojos, donde se ha identificado al rojo ocre como pigmento responsable del color, presentan las características espectrales propias de este pigmento (**figura 3.31**): espectro en forma de S caracterizado por una pendiente positiva fuerte entre 550 y 600 nm, un máximo cerca de 750 nm y dos bandas de absorción, una fuerte en la región azul-verde, y otra más suave entre 850 - 870 nm (Cheilakou et al. 2014; Gil et al. 2014). Además, estos espectros muestran una pendiente positiva muy característica en la región por encima de 600 nm que genera un punto de inflexión menos pronunciado al anterior alrededor de 700nm (Aceto et al. 2014).

MUESTRA	Punto de inflexión (nm)
M37_Rojo	588
M39_Rojo	600
M56_Rojo	585
M86_Rojo	597
M91_Rojo	588
M101_Rojo	593
M106_Rojo	592
M106_Rojo claro	590
M112_Rojo	587
M114_Rojo	590
M115_Rojo	590
M119_Rojo	593
M148_Rojo	603

**Tabla 3.20.** Punto de inflexión de los espectros de reflectancia visible del color rojo.



**Figura 3.31.** Espectros reflectancia del color rojo a base de rojo ocre (hematita).

Esta forma es muy similar a la ya vista para los pigmentos amarillo, y en general es la que presentan todos los pigmentos ocre. En el caso concreto del rojo y el amarillo ocre estudiados en este trabajo, sus espectros presentan las mismas características espectrales pero ligeramente desplazadas hacia el infrarrojo para el primero, tal y

como se observa en el punto de inflexión, con valores entre 585 y 593 nm (**tabla 3.20**) que cae dentro del rango esperado para este pigmento (entre 575 - 590 nm) donde la hematita actúa como cromóforo (Paz Rebollo San Miguel 2011; Cheilakou et al. 2014). La posible presencia de una pequeña cantidad de hematita en el color rojo de la muestra M86 también se pone de manifiesto en su espectro de reflectancia, donde se intuye ligeramente el máximo del rojo ocre a aproximadamente 750 nm (**figura 3.30**), al mismo tiempo que su punto de inflexión aparece a menor longitud de onda que la correspondiente al cinabrio más puro.

En cuanto al color rojo de las muestra M112 y M106 en su versión más clara donde se había detectado la presencia de Pb (**figura 3.29**), sus espectros de reflectancia no revelan de forma concluyente la presencia de minio. En estas muestras el punto de inflexión aparece en el rango esperado para la hematita (no destaca por ser más bajo que el resto de rojos ocre), y lo único que se observa es un mayor porcentaje de reflectancia que puede atribuirse a su mezcla con un pigmento blanco, o una mayor dilución la matriz de aglutinante, para obtener la tonalidad deseada.

#### 3.4.2.7. Naranja y marrón

Los resultados de FRX de los colores naranja (M54, M81, M101, M106 y M179) y marrones (M44, M53 y M68) recogidos en la **tabla 3.21** evidencian altos niveles de Fe, que junto con el Ca aparece como elemento mayoritario. Estos datos, como ya ocurriera en casos anteriores, sugieren la presencia de óxidos de hierro como componente principal del pigmento, y más concretamente en forma de hematita según confirman los datos de DRX (**figura 3.32 y tabla 3.21**).

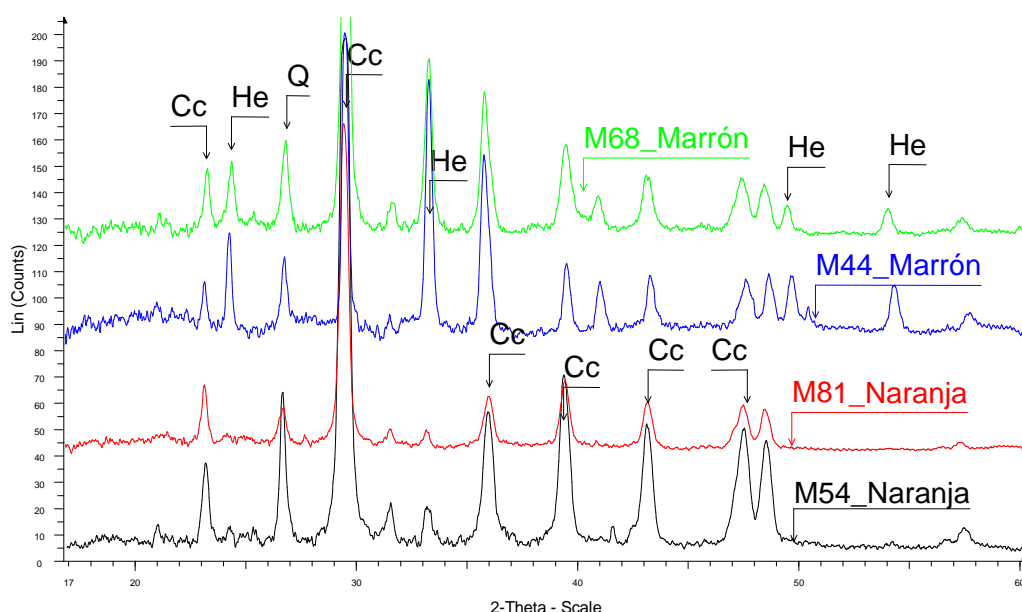
MUESTRA	FRX	DRX
M54_Naranja	Ca, Fe, Cu, (S, K, Ti, Mn, Sr)	Cc, Q, He
M81_Naranja	Ca, Fe, Cu, (K, Ti, Mn)	Cc, Q, He
M101_Naranja	Ca, Fe, Cu, K, Ti, Mn, (S, Sr)	Cc, Q, (He), (D)
M106_Naranja	Ca, Fe, Cu, Pb, (K, Ti, Mn)	Cc, Q, (He), (Mi?)*
M179_Naranja	Fe, Ca, Cu, Mn, K, (Ti, Sr)	Cc, Q, He, Go
M44_Marrón	Fe, Ca, Cu, (K, Ti, Mn)	Cc, Q, He
M53_Marrón	Ca, Fe, Cu, K (S, Ti, Cr, Mn, Pb, Sr)	Cc, Q, He
M68_Marrón	Fe, Ca, Cu, (K, Ti, Mn, Pb)	Cc, Q, He

**Tabla 3.21.** Resultados FRX y DRX del color naranja y del color marrón.

\*(Mi?): minio, no se puede descartar su presencia, aunque en cualquier caso en baja proporción.

La presencia de Mn en las muestras analizadas podría ser indicativa del uso de pigmentos como tierra de sombra o tierra de Siena, tanto natural como tostada, de

tonalidades terrosas debido a la presencia de óxido de Mn ( $\text{MnO}_2$ ). No obstante, estos datos no son concluyentes, ya que el Mn, en cantidades de traza en la mayoría de los casos, se ha identificado en prácticamente todos los colores analizados en este trabajo.



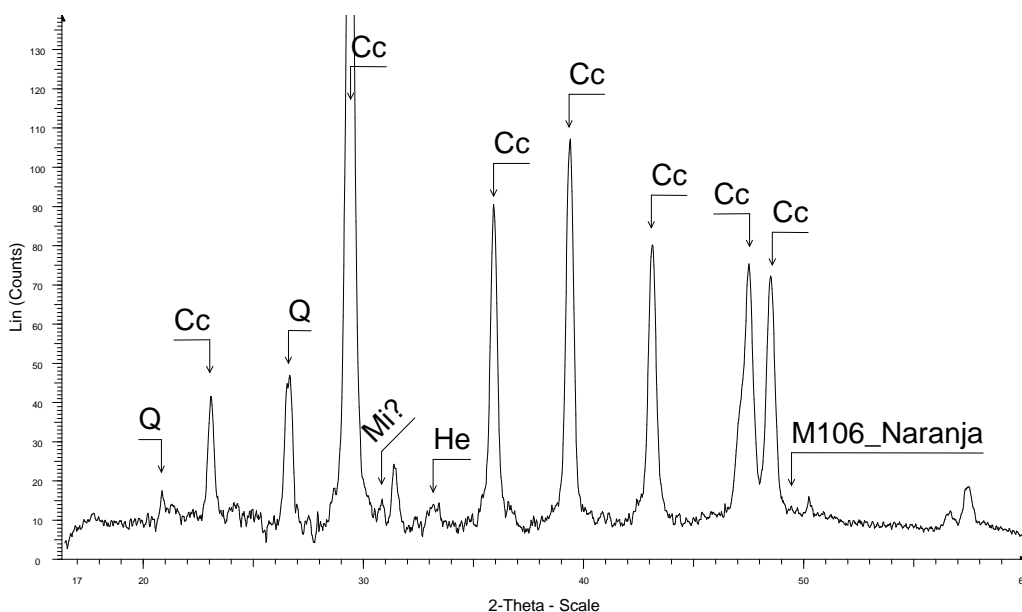
**Figura 3.32.** Diagrama de DRX del color naranja y marrón de algunos de los fragmentos analizados.

La tierra de Siena natural, al igual que los ocres amarillos, está compuesta por hidróxidos de Fe y de arcillas, pero ésta con una cierta cantidad de óxido de Mn (Petit et al. 1995; Genestar & Pons 2005). En los ocres amarillos es el óxido de hierro la fase minoritaria frente a las arcillas (óxido Fe < 30%), inversamente a lo que ocurre en la tierra de Siena donde el óxido de Fe con el agua combinada sobrepasa el 50 % (Petit et al. 1995). Tanto es así, que la tierra de Siena se describe como un ocre con alto contenido en Fe (Bikiaris et al. 2000). La tierra de Siena se caracteriza por ser una variedad transparente de ocre (Cennini 1988) con una tonalidad que varía según el grado de cochura desde un marrón amarillento de la Siena natural, hasta un marrón rojizo de la Siena más tostada. La tierra de sombra es muy similar a la tierra de siena con la diferencia que su contenido en óxido de Mn es mucho más elevado ( $\approx 20\%$ ) (Petit et al. 1995; Mayer 1993).

La ausencia de As y S en los colores naranjas excluye el uso del pigmento realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ), pigmento naranja empleado en época romana, en las decoraciones parietales del Patio de Banderas. Esto no ocurre para el caso del minio ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) donde la presencia de Pb en el naranja de la muestra M106 puede ser indicativo del uso del este pigmento, empleado desde los tiempos clásicos como pigmento rojo brillante o rojo anaranjado (Oltrogge 2008). La DRX para esta muestra no deja claro el uso del minio



y/o hematita como pigmento responsable del color (**figura 3.33**), lo que no ocurre para el resto de tonalidades marrones y naranjas analizadas donde la DRX identifica la presencia de hematita en todos los casos (**figura 3.32**).



**Figura 3.33.** Diagrama de DRX del color naranja de la muestra M106 donde se indica la posible presencia de minio.

En la tonalidad de la hematita influye entre otras cosas su grado de cristalinidad. En el proceso de calentamiento de la goethita entre 200 y 1000 °C su color varía de naranja a marrón pasando por distintas tonalidades de rojo. En el proceso de calentamiento, a 300 °C, la deshidratación de la goethita ya ha tenido lugar apareciendo la hematita, cuyo grado de cristalinidad va aumentando a medida que se incrementa la temperatura (de Faria & Lopes 2007). Asimismo, el color de la mayoría de los óxidos de hierro es altamente sensible a las impurezas presentes (sustituciones Fe/metal en su estructura) y a los defectos del cristal (Torrent & Barrón 2002; Forment et al. 2008). Sustituciones de Al por Fe dan como resultado un incremento en el brillo y en el color de la hematita, así como un enrojecimiento en la goethita (Barrón & Torrent 1984; Kosmas et al. 1986). En ésta última, la incorporación de Mn en su estructura da como resultado una marcada disminución de su brillo (Stiers & Schwertmann 1985).

Los colores naranja y marrón analizados se diferencian de forma más clara en el plano cromático  $a^*$   $b^*$  (**figura 3.9**). Mientras que los naranjas presentan valores de  $a^*$  y  $b^*$  que los posicionan, entre los amarillos y los rojos, las tonalidades marrones se sitúan entre los rojos y el punto acromático. Los valores de luminosidad ( $L^*$ ) son ligeramente superiores para los naranjas, mientras que los de  $\lambda_D$  lo son para los marrones situándose más próximos a la zona roja del espectro (**tabla 3.22**).

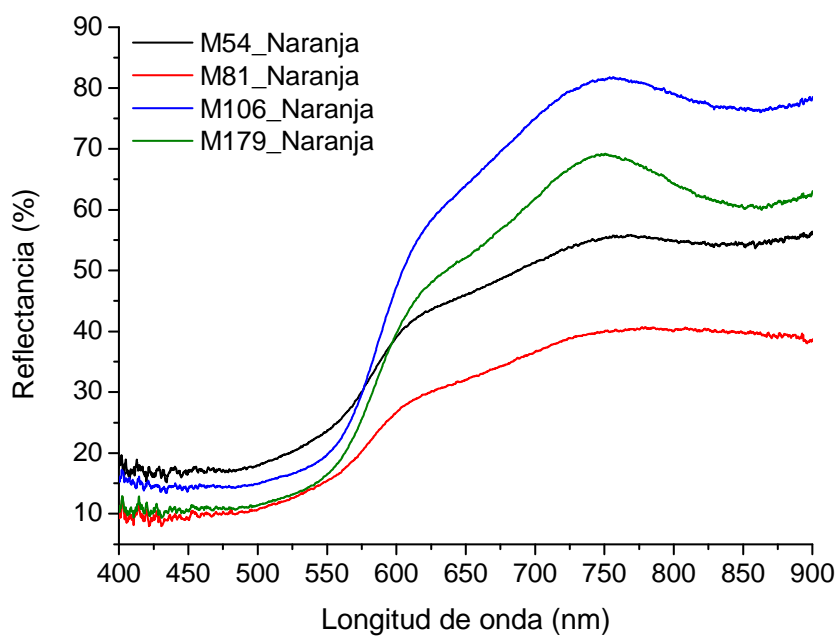
Muestra	Valores cromáticos						$\lambda_D$	$\lambda_D$ media
	L*	L* media	a*	a* media	b*	b* media	(nm)	(nm)
M54	57,30	<b>58,70</b>	16,30	<b>16,43</b>	20,10	<b>19,20</b>	587,70	<b>589,30</b>
Naranja	59,40	(0,99)	17,20	(0,58)	19,00	(0,67)	590,50	(1,18)
	59,40		15,80		18,50		589,70	
M81	49,70	<b>51,63</b>	16,40	<b>15,93</b>	20,80	<b>23,07</b>	589,30	<b>588,03</b>
Naranja	53,40	(1,52)	16,40	(0,66)	25,50	(1,92)	587,40	(0,90)
	51,80		15,00		22,90		587,40	
M106	59,90	<b>61,80</b>	31,10	<b>30,83</b>	25,10	<b>27,10</b>	596,90	<b>595,53</b>
Naranja	63,70	(1,55)	30,70	(0,19)	29,60	(1,87)	594,10	(1,14)
	61,80		30,70		26,60		595,60	
M179	55,20	<b>55,53</b>	29,10	<b>28,13</b>	27,10	<b>26,93</b>	594,80	<b>594,27</b>
Naranja	54,70	(0,85)	26,70	(1,03)	25,90	(0,78)	593,90	(0,39)
	56,70		28,60		27,80		594,10	
M44	42,50	<b>40,57</b>	9,70	<b>10,17</b>	5,50	<b>5,33</b>	600,10	<b>603,93</b>
Marrón	39,40	(1,38)	9,90	(0,52)	5,20	(0,12)	607,70	(3,10)
	39,80		10,90		5,30		604,00	
M68	48,10	<b>48,80</b>	10,50	<b>10,77</b>	5,80	<b>5,97</b>	600,90	<b>601,03</b>
Marrón	50,10	(0,92)	10,70	(0,25)	5,70	(0,31)	601,40	(0,26)
	48,20		11,10		6,40		600,80	

**Tabla 3.22.** Valores cromáticos modelo CIE L\* a\* b\* del color naranja y del color marrón de las pinturas murales del Patio de Banderas.

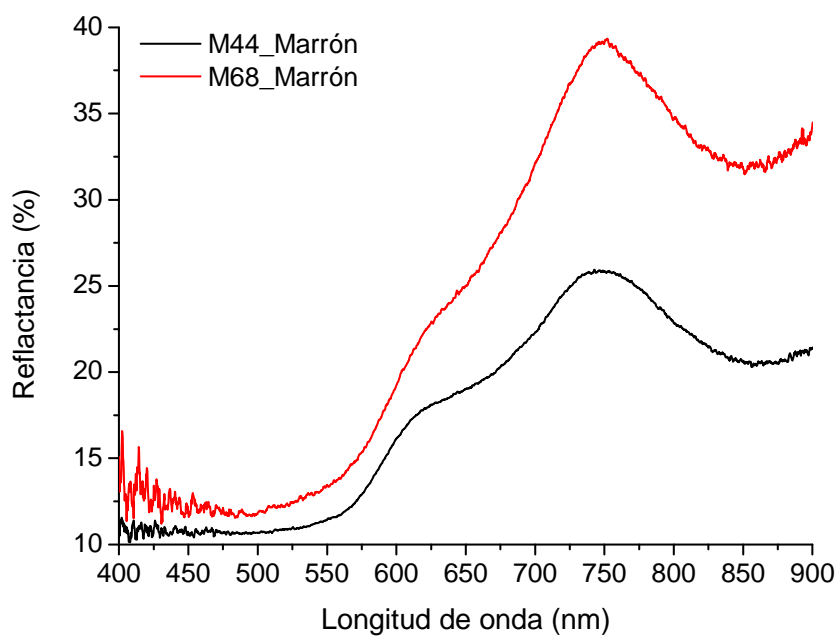
En las **figuras 3.34 y 3.35** se muestran los espectros de reflectancia de los colores naranjas y marrones analizados. Todas las curvas presentan una forma similar a las ya vistas en los rojos ocre (hematita) analizados en el apartado anterior: pendiente positiva entre 550 y 600 nm, máximo a  $\approx 750$  nm y banda de absorción suave a  $\approx 850$  nm (**tabla 3.23**).

MUESTRA	Punto de inflexión (nm)
M54_Naranja	586
M81_Naranja	582
M106_Naranja	588
M179_Naranja	585
M44_Marrón	590
M68_Marrón	594

**Tabla 3.23.** Punto de inflexión de los espectros de reflectancia visible del color naranja y marrón.



**Figura 3.34.** Espectros reflectancia del color naranja.



**Figura 3.35.** Espectros reflectancia del color marrón.

Al igual que ocurrió con el color rojo de los fragmentos M112 y el rojo claro de M106, la espectroscopia de reflectancia visible no permite certificar la presencia de minio en el color naranja de la pintura mural M106, insinuada por la DRX.

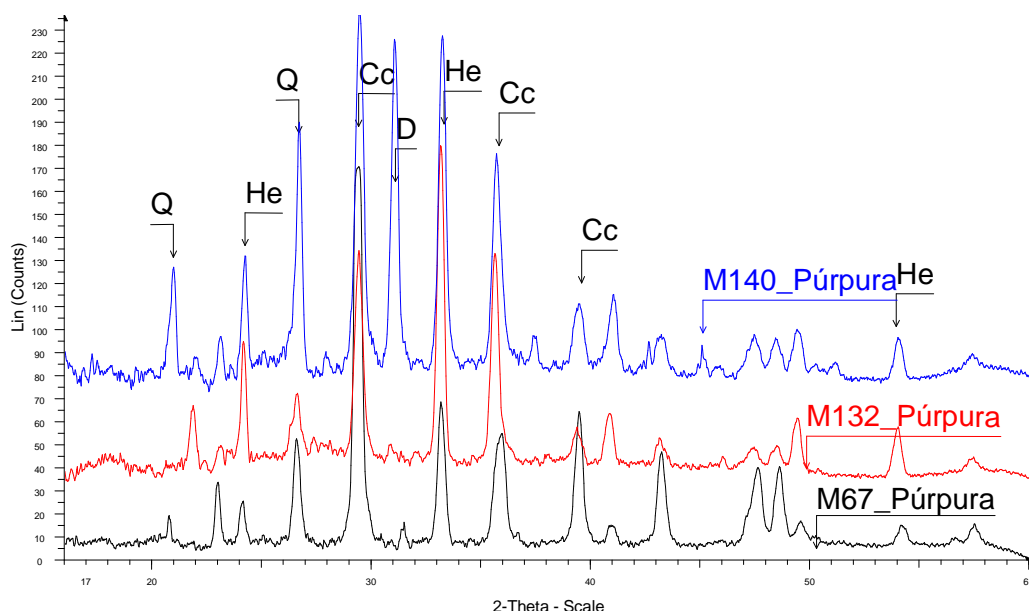
#### 3.4.2.8. Púrpura y rosa

El púrpura es uno de los colores que aparece con menor frecuencia en la pintura mural romana del Patio de Banderas. Este color se identifica únicamente en los fragmentos M67, M132 y M140. Los datos de FRX, donde el Fe aparece como elemento mayoritario, junto con los datos de difracción, confirman la presencia de hematita como responsable, una vez más, de este color (**tabla 3.24 y figura 3.36**).

MUESTRA	FRX	DRX
M67_Rosa	Ca, Fe, Cu, Pb, (Mn, Sr)	Cc, Q, He, Ar
M67_Púrpura	Fe, Ca, Cu, (S, K, Mn, Pb)	Cc, Q, He
M132_Púrpura	Fe, Cu, Ca, (K, Ti, Mn, Sr)	Cc, Q, He
M140_Púrpura	Fe, Ca, Cu, (Ti, Mn, Sr)	Cc, Q, D, He

**Tabla 3.24.** Resultados FRX y DRX del color rosa y púrpura.

Los ocre púrpuras se encuentran como tal en la naturaleza, pero también puede ser creados por tratamiento térmico de la hematita, proceso que ya era conocido desde tiempo de los romanos (Pomiès & Menu 1999; Siddall 2006). El ocre púrpura fue importante ya que pigmentos de este color eran escasos y muy caros (Marshall et al. 2005). Las pinturas romanas de Vicenza, Pordenone y Padova, donde los púrpuras analizados han sido identificados como hematite pura, así como en los fragmentos de pintura mural romana de Rushton, Reino Unido, son ejemplos del uso de este pigmento en época romana a lo largo de todo el imperio (Mazzocchin et al. 2003; Mazzocchin et al. 2004; Marshall et al. 2005). Otra forma de crear esta tonalidad por parte de los romanos era a partir de la mezcla del pigmentos; hematita con azul egipcio y también de colorantes; alizarina e índigo (Siddall 2006). Estas eran las técnicas empleadas por los romanos para suplir la falta de pigmentos con este color. En esta época el único color púrpura conocido era el púrpura de Tiro, imperial o antiguo, sustancia de origen animal producida por dos variedades de caracoles marinos oriundos de la costa mediterránea (San Andrés et al. 2010). Su uso no está probado en ninguna pintura mural romana analizada hasta la época debido a su alto precio como consecuencia de la escasa cantidad producida por cada animal y la belleza del color resultante. Su uso se restringió al teñido de telas, siendo símbolo de elevado estatus social, quedando reservado para los gobernantes y altos cargos (Barnett et al. 2006; Siddall 2006; San Andrés et al. 2010).

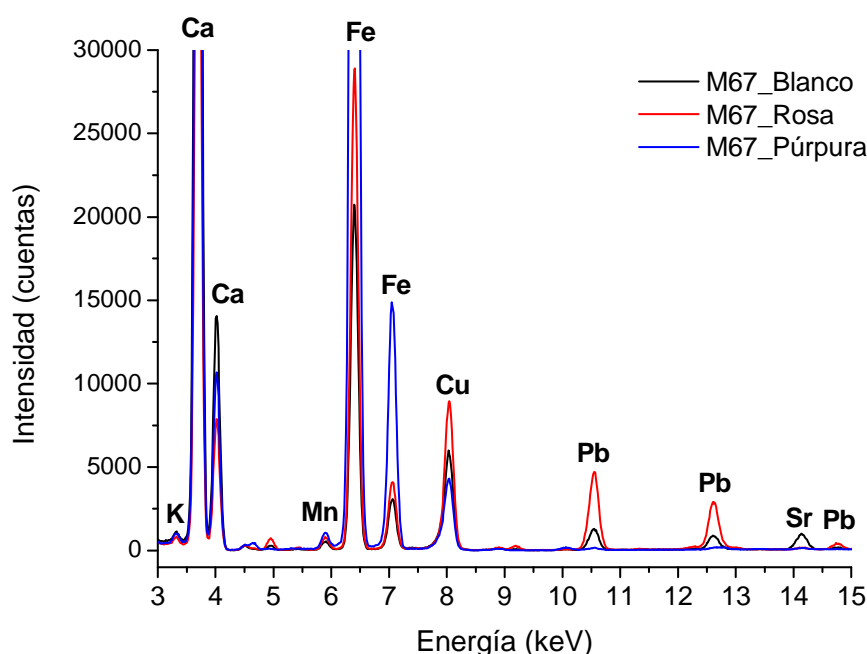


**Figura 3.36.** Diagrama de DRX del color púrpura de las pinturas murales del Patio de Banderas.

Generalmente, una reducción del tamaño de partícula de los óxidos de Fe da lugar a colores más pálidos. La agregación o cementación de partículas individuales influyen en el color de muchos óxidos de Fe naturales de una forma similar al producido por el incremento de tamaño de partícula. Así, Torrent y Schwertmann, en uno de sus estudios, proponen que sedimentos de color púrpura formados por agregados de partículas de hematita rojo amarillenta se comportan ópticamente como una partícula de hematita de tamaño grande de color púrpura (Torrent & Schwertmann 1987). En el estudio de ocre con distintas tonalidades (naranja rojizo, rojo y púrpura) procedentes de Clearwell Cave en Reino Unido se observe este mismo fenómeno. El ocre púrpura con una distribución inusual de tamaño de partícula, al molerse para dar la misma distribución que la observada en el ocre rojo, ocurre que el color de ambas muestras se vuelve indistinguible (Marshall et al. 2005). Las imágenes de difracción recogidas en el detector bidimensional del equipo portátil, que aportan información de carácter textural y de tamaño de grano (Eveno et al. 2010; I. Garofano et al. 2014) no nos permiten llegar a conclusiones definitivas aunque quizás los tamaño de partícula también sean variables en las muestras analizadas.

Diluyendo la hematita con  $\text{CaCO}_3$  se obtiene el color rosa (Mazzocchin et al. 2003). Esta práctica se observa en el fragmento M67, donde los datos de DRX parecen indicar el color rosa de esta pintura como una mezcla de los otros dos pigmento que aparecen en el fragmento: púrpura a base de hematita y blanco a base de aragonito de esa misma muestra (tabla 3.24).

Los espectros de FRX de estos tres colores muestran un contenido en Fe que va disminuyendo de forma progresiva del púrpura al blanco pasando por el rosa, lo que indicaría un menor contenido en hematita en el rosa que en el púrpura como era de esperar. Sin embargo, la tendencia respecto al Ca parece confusa, ya que el contenido de Ca en lugar de ser mayor en el rosa que en morado como cabría esperar (hematita disuelta en el blanco para dar el color rosa) ocurre lo contrario, mayor proporción de Ca en el púrpura (**figura 3.37**). No obstante, el mayor contenido en Pb en el rosa que en el propio blanco (**figura 3.37**), parece sugerir que el rosa no se ha elaborado solo mezclando la hematita (probablemente en forma de ocre púrpura) con el blanco a base de aragonito de la muestra, sino que también se ha añadido a esta mezcla blanco de plomo en baja proporción.



**Figura 3.37.** Espectros de FRX del color blanco, rosa y morado del fragmento de pintura mural M67.

Los valores de colorimetría son los esperados para esta tonalidad púrpura rojiza. Presentan valores relativamente altos de  $a^*$  situándose en el plano cromático entre los colores rojo y marrón analizados (**tabla 3.25 y figura 3.9**). De la misma forma, los valores de  $\lambda_D$  son próximos a los valores de longitud de onda de la zona roja del espectro visible.

Muestra	Valores cromáticos						$\lambda_D$	$\lambda_D$ media
	L*	L* media	a*	a* media	b*	b* media	(nm)	(nm)
M67	65,90	<b>63,87</b>	15,00	<b>15,27</b>	17,20	<b>17,57</b>	589,60	<b>589,67</b>
Rosa	63,90	(1,67)	15,30	(0,21)	17,90	(0,29)	589,50	(0,17)
	61,80		15,50		17,60		589,90	
M67	44,00	<b>44,57</b>	15,80	<b>16,30</b>	9,20	<b>10,17</b>	599,30	<b>599,07</b>
Púrpura	44,10	(0,73)	17,00	(0,51)	10,70	(0,68)	599,60	(0,56)
	45,60		16,10		10,60		598,30	
M132	40,60	<b>41,73</b>	15,60	<b>15,17</b>	2,90	<b>2,67</b>	593,90	<b>594,23</b>
Púrpura	42,70	(0,87)	14,80	(0,33)	2,70	(0,21)	593,90	(0,47)
	41,90		15,10		2,40		594,90	
M140	51,70	<b>50,80</b>	18,90	<b>18,33</b>	7,00	<b>6,90</b>	614,40	<b>613,73</b>
Púrpura	50,20	(0,65)	18,00	(0,40)	7,00	(0,14)	612,70	(0,74)
	50,50		18,10		6,70		614,10	

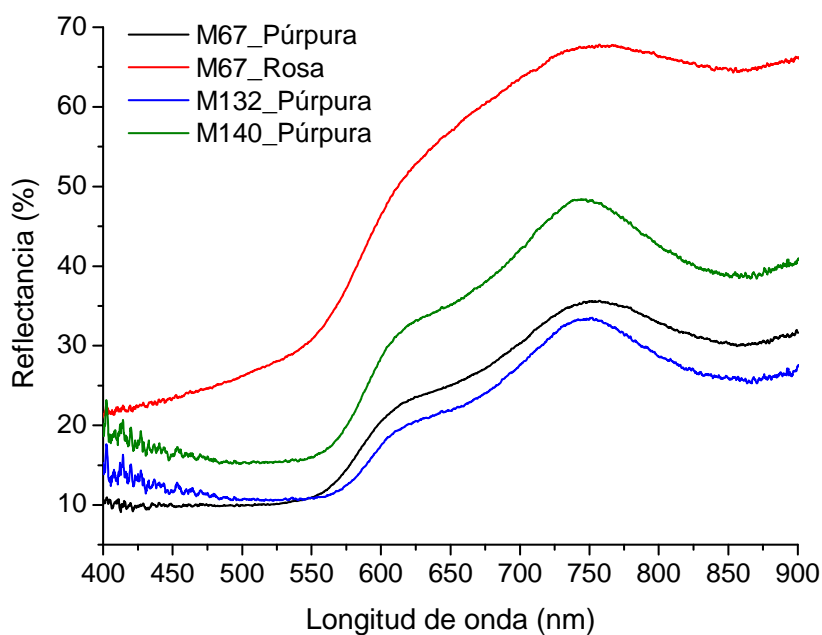
**Tabla 3.25.** Valores cromáticos modelo CIE L\* a\* b\* del color rosa y púrpura de las pinturas murales del Patio de Banderas.

Por su parte, los espectros de reflectancia presentan los rasgos típicos, forma y puntos de inflexión correspondientes a la hematita que ya vimos en apartados anteriores (**tabla 3.26 y figura 3.38**).

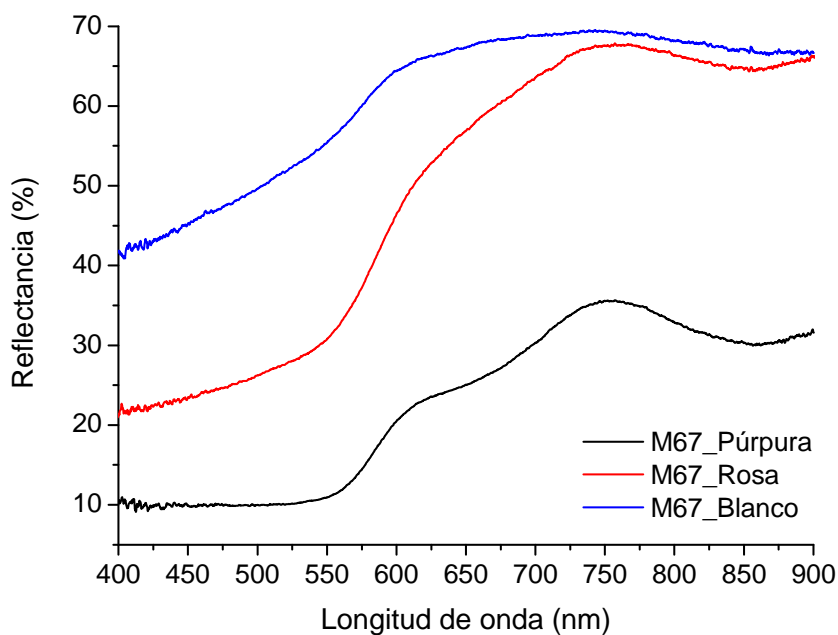
MUESTRA	Punto de inflexión (nm)
M67_Rosa	587
M67_Púrpura	586
M132_Púrpura	591
M140_Púrpura	589

**Tabla 3.26.** Punto de inflexión de los espectros de reflectancia visible del color rosa y púrpura.

Sólo en el espectro correspondiente al rosa de la muestra M67 estos rasgos se ven atenuados como consecuencia de la mezcla de la hematita con el pigmento blanco de esa misma muestra aumentando sus valores de reflectancia (**figura 3.39**).



**Figura 3.38.** Espectros reflectancia del color rosa y del color púrpura.



**Figura 3.39.** Espectros reflectancia del color rosa, púrpura y blanco de la pintura mural M67. Color rosa como posible combinación del púrpura con el blanco.

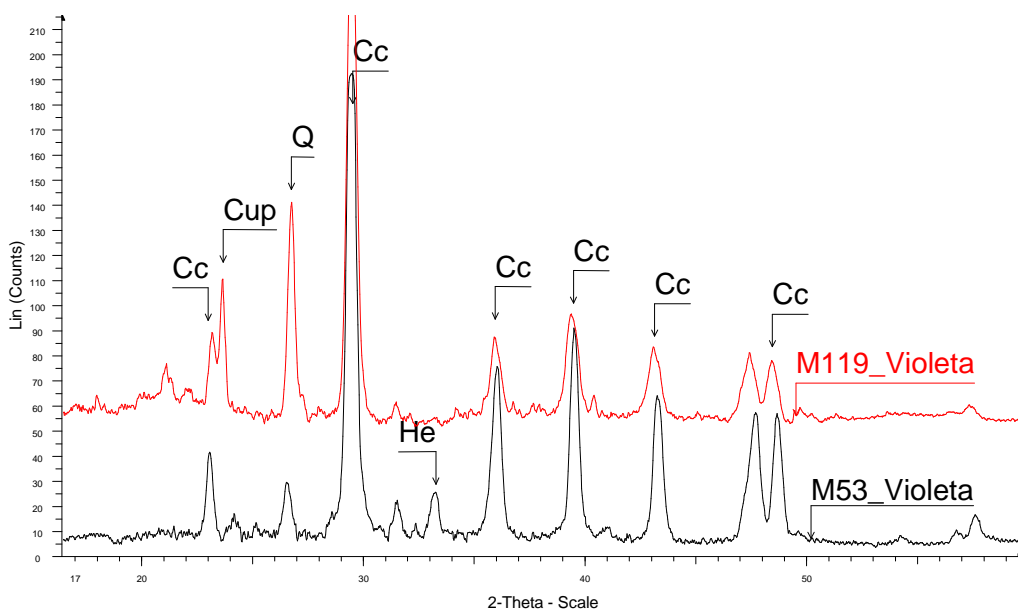


### 3.4.2.9. Violeta

El violeta, junto con el púrpura, es uno de los colores más escasos de los identificados en las pinturas murales del Patio de Banderas. En este caso, solo aparece en dos de los fragmentos analizados: M53 y M119. A pesar de la escasez de este color, los datos de FRX y DRX muestran dos formas distintas de reproducir esta tonalidad. En el caso de la muestra M53 el color violeta se debe a la presencia de hematita, mientras que en el muestra M119 el color violeta se obtiene por mezcla de un pigmento rojo, la hematita y otro azul, el azul egipcio, tal y como lo demuestra la presencia de una alta cantidad de Fe por FRX y de cuprorivaite por DRX (**tabla 3.27 y figura 3.40**).

MUESTRA	FRX	DRX
M53_Violeta	Ca, Fe, Cu, (S, K, Ti, Pb, Sr)	Cc, Q, He
M119_Violeta	Ca, Fe, Cu, K, (S, Ti, Mn, Pb, Sr)	Cc, Q, Cup

**Tabla 3.27.** Resultados FRX y DRX del color violeta.



**Figura 3.40.** Diagrama de DRX del color violeta de las pinturas murales del Patio de Banderas.

En ocasiones, los ocre púrpuras y violetas a base de hematita aparecen descritos en la bibliografía como *caput mortuum* (Bikiaris et al. 2000; de Oliveira et al. 2002; Marshall et al. 2005). No obstante, en las fuentes clásicas sobre los materiales empelados por los romanos en el arte, Plinio y Vitrubio se refieren a los pigmento de este color con el nombre de *usta* y *ostrum*, sin utilizar en ningún momento el término *caput mortuum*. En el siglo XVIII este término se empleó por primera vez para referirse a un pigmento, concretamente a una variedad de púrpura a base de óxido de

hierro (hematita) obtenido como subproducto de la fabricación del ácido sulfúrico durante los siglos XVII y XVIII (Harley 2001). Teniendo en cuenta el origen de este término (alquimia), junto con el hecho de no aparecer en la literatura clásica, Eastaugh et al (2013) recomiendan el uso del término *caput mortuum* solo para referirse a los pigmentos violetas sintéticos a base de óxido de hierro (III) posteriores al siglo XVII, considerándolo anacrónico cuando es aplicado al arte romano (Eastaugh et al. 2013).

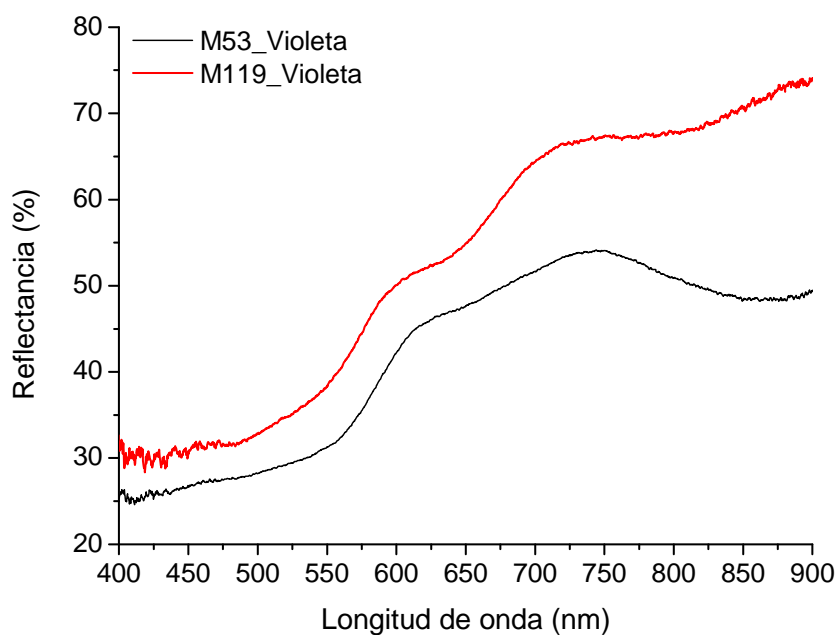
Los valores de colorimetría colocan a los colores violetas analizados en el plano cromático  $a^*$   $b^*$  próximos al color marrón con los mismos valores de  $a^*$  pero con un ligero incremento de la componente amarilla, y a la izquierda de los colores púrpuras, identificándose una reducción de la componente roja respecto a éstos últimos (**tabla 3.28 y figura 3.9**). Los valores de  $\lambda_D$  son muy similares a los mismos que los observados en el resto de colores donde la hematita aparece como pigmento.

Muestra	Valores cromáticos						$\lambda_D$	$\lambda_D$ media
	L*	L* media	a*	a* media	b*	b* media	(nm)	(nm)
M53	62,10	<b>61,63</b>	10,50	<b>9,70</b>	10,90	<b>10,07</b>	590,00	<b>590,60</b>
Violeta	61,80	(0,46)	9,20	(0,57)	10,20	(0,74)	589,30	(1,37)
	61,00		9,40		9,10		592,50	
M119	66,80	<b>68,10</b>	8,90	<b>8,47</b>	10,20	<b>10,23</b>	588,80	<b>587,33</b>
Violeta	67,20	(1,56)	7,10	(0,99)	10,10	(0,12)	586,50	(1,04)
	70,30		9,40		10,40		586,70	

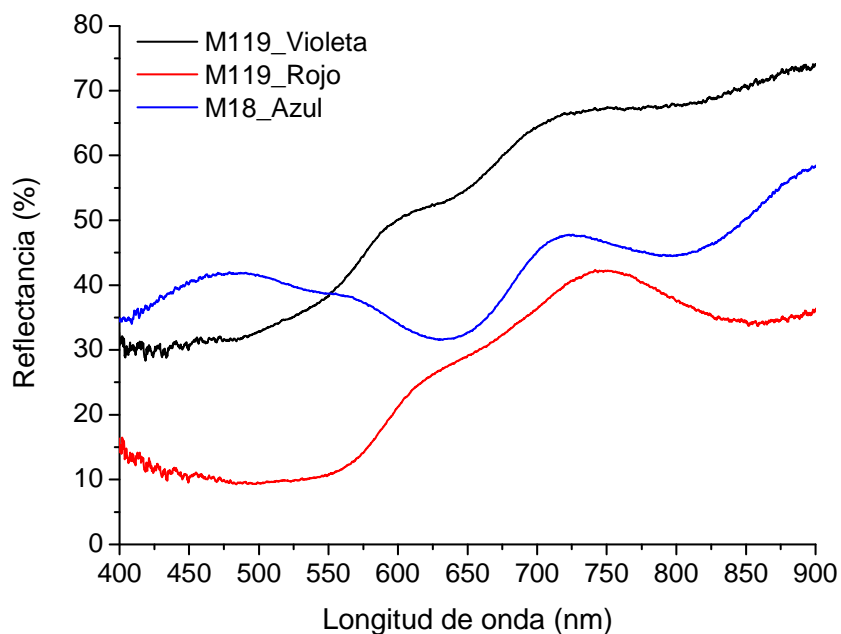
**Tabla 3.28.** Valores cromáticos modelo CIE L\* a\* b\* del color violeta de las pinturas murales del Patio de Banderas.

Por su parte, los espectros de reflectancia muestras los rasgos típicos correspondiente a la hematita para las dos muestras estudiadas, lo que confirman este mineral como responsable del color violeta en estas muestras del Patio del Patio de Banderas; pendiente positiva entre 550 y 600 nm, máximo a  $\approx 750$  nm y banda de absorción suave a aproximadamente 850 nm (**figura 3.41**).

En el caso de la muestra M119, además de la presencia de hematita, se intuye también el empleo del azul egipcio, cuprirovaita identificada por DRX, mediante la presencia más acentuada de la banda de absorción a 630 nm, y especialmente por el incremento de reflectancia en la región del rojo y del infrarrojo cercano por encima de 725 nm (**figura 3.42**). Al igual que ocurría en el verde azulado de la muestra M101 (tierra verde + azul egipcio), el máximo de reflexión en la zona del azul - verde del azul egipcio ( $\approx 460$  nm) no se refleja en el espectro del color violeta resultante de la mezcla de este pigmento con la hematita (**figura 3.24**).



**Figura 3.41.** Espectros reflectancia del color violeta.



**Figura 3.42.** Espectro de reflectancia del color violeta M119, junto con el rojo M119 (rojo ocre) y el azul M18 (azul egipcio) para observar la contribución de cada pigmento al color violeta.

### 3.5. Conclusiones

El estudio previo realizado sobre las pinturas murales romanas es islámicas del Patio de Banderas revela el uso combinado de métodos espectroscópicos (FTIR y micro-Raman) como una metodología válida para la caracterización completa de los pigmentos empleados en estas decoraciones murales (Garofano et al. 2011).

Aunque en los pigmentos utilizados por ambas civilizaciones aparecen principalmente tierras naturales, se encontraron diferencias entre ellas. El rojo ocre y el cinabrio se identifican como los pigmentos rojos empleados por los romanos, mientras que una hematita más pura aparece en el color rojo de los fragmentos de pintura mural islámicas. Asimismo, este trabajo pone de manifiesto el uso por parte de los romanos de una amplia paleta de pigmentos para las decoraciones murales del Patio de Banderas, donde además de rojo ocre y cinabrio también se identifican calcita, amarillo ocre, tierra verde y negro de humo. Mientras que el estudio de las pinturas islámicas de este mismo emplazamiento revela una paleta dicromática a base de rojo (hematita) y blanco (calcita).

Los resultados derivados de todas las técnicas espectroscópicas empleadas son concordantes entre sí, sin embargo todos ellos son necesarios para una caracterización completa de los pigmentos. Las arcillas que forman parte de la composición de los colores ocre se detectaron por FTIR pero no por micro-Raman, que solo dio información sobre la presencia de hematita. Igual ocurre con la tierra verde, la espectroscopia micro-Raman sugiere su presencia, pero es la espectroscopia FTIR la que permite identificar la glauconita y la celadonita además de poder diferenciar ambas fases entre sí. La presencia de negro de humo se identifica claramente por micro-Raman. La espectroscopia FTIR permite la identificación de mezcla de pigmentos, como en la muestra R2 donde la tonalidad amarilla se consigue por una mezcla de amarillo y rojo ocre.

La segunda parte de la investigación sobre la pintura mural del Patio de Banderas, centrada en el estudio de pintura mural romana mediante una novedosa aplicación de técnicas no invasivas, previamente no aplicadas conjuntamente, como son FRX, DRX y espectroscopia de reflectancia visible, que han permitido profundizar en el conocimiento de la paleta cromática utilizada por los artistas romanos en este emplazamiento. Los pigmentos identificados en la pintura mural romana del Patio de Banderas se localizan dentro del espectro de la gama cromática empleada en la antigüedad, concordando con las fuentes literarias antiguas, especialmente Plinio y Vitrubio, y que son los habitualmente encontrados en otras villas romanas.

El blanco aparece como uno de los colores principales en estas pinturas, y se caracteriza por la gran variedad de pigmentos de este color empleados por los artistas.

La DRX permite identificar tres pigmentos blancos diferentes: calcita, dolomita y aragonito. Por su parte, el color negro se forma a partir de negro de humo y el azul a partir de azul egipcio. El color verde se caracteriza en todos los casos como tierra verde, no obstante los resultados de FRX y DRX permiten identificar dos grupos de tierra verde diferente. La DRX no permite diferenciar entre glauconita y la celadonita, sin embargo sí permite identificar la presencia de clorita en alguno de estos verdes, que junto con el Cr detectado por FRX en estas mismas muestras, sugiere el uso de tierra verde de Verona como uno de los pigmentos tierra verde empleado. La confirmación de este pigmento pasa por la identificación exclusiva de celadonita en estas muestras. La espectroscopia de reflectancia visible permite diferenciar entre la glauconita y la celadonita, sin embargo la similitud en sus espectros de reflectancia, y las posibles mezclas del pigmento impide su clara diferenciación, intuyéndose solo en unos casos la presencia de glauconita, y en otros una mezcla de glauconita y celadonita. El amarillo es otro de los colores principales de la pintura mural del Patio de Banderas y se debe en todos los casos al amarillo ocre, mientras que el rojo ocre aparece como principal responsable del color rojo en estas pinturas. El cinabrio es otro de los pigmentos identificados, utilizado puntualmente como pigmento rojo en las pinturas analizadas. No obstante, si por algo se caracteriza la paleta de color de en este sitio arqueológico es porque en ella, a parte del rojo, encontramos prácticamente toda la gama cromática dada por la hematita: naranja, marrón, púrpura y violeta, que demuestra el amplio conocimiento de los artistas romano sobre los pigmentos ocre - formados por cuarzo, arcillas y óxidos de hierro - y sus diferentes tonalidades, que van a variar dependiendo de:

- (i) La composición química y mineralógica del ocre como conjunto: presencia de otros compuesto como carbonatos (dolomita, calcita, etc), arcillas (caolinita,...), otros óxidos (óxido de Mn,...).
- (ii) Distribución de tamaño de partícula. A mayor tamaño de partícula el color del ocre tiende más al púrpura.
- (iii) Grado de cristalinidad - mayor cristalinidad el color es más oscuro - y por sus sustituciones Fe - metal en la estructura del óxido.

Además de estos pigmentos cabe destacar la habilidad de los artistas de la época para obtener distintas tonalidades mediante la mezcla de pigmentos, como el caso del color violeta (rojo ocre y azul egipcio) y el verde azulado (tierra verde y azul egipcio).

A nivel técnico, el estudio de las pinturas murales romanas del Patio de Banderas ha revelado el empleo conjunto FRX + espectroscopia de reflectancia visible como una metodología fiable para identificar la mayor parte de los pigmentos presentes en estas pinturas. No obstante, esta metodología presenta ciertas limitaciones que pueden ser compensadas por el empleo de técnicas de análisis complementarias como la DRX, muy útil para identificar mezclas de pigmentos y los diferentes pigmentos blancos de

naturaleza carbonatada empleados (calcita, dolomita y aragonito). Esta combinación de técnicas instrumentales no se ha descrito previamente.

## Referencias

Accorsi, G. et al., 2009. The exceptional near-infrared luminescence properties of cuprorivaite (Egyptian blue). *Chemical communications* (Cambridge, England), (23), pp.3392–4.

Aceto, M. et al., 2014. Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry. *Analytical Methods*, 6(5), p.1488.

Aguayo, T. et al., 2011. Raman spectroscopy in the diagnosis of the wall painting History of Concepción, Chile. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(12), pp.2143–2148.

Aliatis, I. et al., 2009. Green pigments of the Pompeian artists' palette. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 73(3), pp.532–8.

Aliatis, I. et al., 2010. Pigments used in Roman wall paintings in the Vesuvian area. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(11), pp.1537–1542.

Amadori, M.L. et al., 2012. New studies on Lorenzo Lotto's pigments: Non-invasive and micro-invasive analyses. In *VII Congresso Nazionale di Archeometria*. Modena.

Appolonia, L. et al., 2009. Combined use of FORS, XRF and Raman spectroscopy in the study of mural paintings in the Aosta Valley (Italy). *Analytical and bioanalytical chemistry*, 395(7), pp.2005–13.

Augusti, S., 1967. *I colori Pompeiani*, Roma, De Luca, ed., Roma.

Bacci, M., 1995. Fiber optics applications to works of art. *Sensor and Actuators B*, 29, pp.190–196.

Bacci, M. et al., 2003. Non-invasive spectroscopic measurements on the *Il ritratto della figliastra* by Giovanni Fattori: identification of pigments and colourimetric analysis. *Journal of Cultural Heritage*, 4(4), pp.329–336.

Báez Aglio, M.I. & San Andrés Moya, M., 2003. Cinabrio y bermellón. historia de su empleo y preparación. *Pátina*, 12, pp.155–172.

Barnett, J.R., Miller, S. & Pearce, E., 2006. Colour and art: A brief history of pigments. *Optics & Laser Technology*, 38(4-6), pp.445–453.

Barrón, V. & Torrent, J., 1984. Influence of aluminum substitution on the color of synthetic hematites. *Clays and Clays Minerals*, 32(2), pp.157–158.

Bearat, H., 1996. Quelle est la Gamme Exacte des Pigments Romaines? Confrontation des Resultats d'Analyse et des Textes de Vitruve et de Pline. In H. Bearat et al., eds. *Roman Wall Painting: Materials, Technologies, Analysis and Conservation. Proceedings of the International Workshop on Roman Wall Painting*. Fribourg: Institute of Mineralogy and Petrography, p. 1134.

Bernal, I. et al., 2003. Análisis próximo de arcillas para cerámica. *Revista académica colombiana de Ciencia*, 27(105), pp.569–578.

Bersani, D. et al., 2006. A study of medieval illuminated manuscripts by means of portable Raman equipments. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37(10), pp.1012–1018.

Besoain, E., 1985. *Mineralogía de arcillas de suelos* J. Escoto, ed., San Jose, Costa Rica: Bib. Orton IICA / CATIE.

Bikiaris, D. et al., 2000. Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies : application on wall paintings at Meteora and Mount Athos , Greece. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 56, pp.3–18.

Boselli, L., 2010. Non-invasive spectroscopy study of 19th century artist's materials. *Università degli Studi di Ferrara*.

Brindley, G.W. & Brown, G., 1980. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*, Mineralogical Society.

Bruni, S. et al., 1999. Identification of pigments on a XV century illuminated parchment by Raman and FTIR microspectroscopies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 55(7-8), pp.1371–1377.

Bugini, R. & Folli, L., 1997. Materials and makings techniques of Roman Republican wall paintings (Capitolium, Brescia, Italy). In H. Bearat et al., eds. *Roman Wall Painting: Materials, Techniques, Analyses and Conservation.*, Proceedings of the International Workshop. Fribourg: Institut of Mineralogy and Petrology, Fribourg University, pp. 121–130.

Burgio, L. & Clark, R.J., 2001. Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57(7), pp.1491–1521.

Cennini, C., 1988. *El libro del Arte* F. Brunello, ed., AKAL.

Chalmin, E. et al., 2008. Heating effect on manganese oxihydroxides used as black Palaeolithic pigment. *Phase Transitions*, 81(2-3), pp.179–203.

Cheilakou, E. et al., 2009. A nondestructive study of the identification of pigments on monuments by colorimetry. *International Journal of Microstructure and Materials Properties*, 4(1), pp.112 – 127.

Cheilakou, E., Troullinos, M. & Kouli, M., 2014. Identification of pigments on Byzantine wall paintings from Crete (14th century AD) using non-invasive Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FORS). *Journal of Archaeological Science*, 41, pp.541–555.

Clark, R.J.H. & Mirabaud, S., 2006. Identification of the pigments on a sixteenth century Persian book of poetry by Raman microscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37(1-3), pp.235–239.

Cornell, R.M. & Schwertmann, U., 1996. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence, and uses*, New York: VCH, Weinheim.

Corso, G. et al., 2012. Characterization of pigments and ligands in a wall painting fragment from Liternum archaeological park (Italy). *Journal of separation science*, 35(21), pp.2986–93.

Czernuszewick, R.S. & Spiro, T.G., 1999. Chapter 7: IR Raman and Resonance Raman Spectroscopy. In E. I. Solomon & A. B. P. Lever, eds. *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*; Volume I: Methodology. New York: John Wiley and Sons Inc.

Delamare, F., 1983. Les peintures murales de l'acropole de Lero. Etude physico-chimique et colorimétrique des rouges et des violets d'hématite ou histoire d'ocres. *Revue d'Archéométrie. Bulletin de Liaison du Groupe des Méthodes Physiques et Chimiques de l'Archéologie Rennes*, (7), pp.85–98.



Delamare, F., 1987. Les pigments á base d'oxydes de fer et leur utilisation en peinture pariétale et murale. In F. Delamare, ed. *Datation et caractérisation des peintures pariétale et murales*. PACT 17, pp. 333–335.

Doerner, M., 1998. *Los materiales de pintura y su empleo en el arte*, Reverte.

Drits, V.A. et al., 1997. Isomorphous cation distribution in celadonites , glauconites and Fe-illites determined by infrared , Mössbauer and EXAFS spectroscopies. *Clay Minerals*, 32, pp.153–179.

Dupuis, G., Elias, M. & Simonot, L., 2002. Pigment Identification by Fiber-Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 56(10), pp.1329–1336.

Duran, A., Perez-Rodriguez, J.L., et al., 2011. Analytical study of Roman and Arabic wall paintings in the Patio De Banderas of Reales Alcázares' Palace using non-destructive XRD/XRF and complementary techniques. *Journal of Archaeological Science*, 38(9), pp.2366–2377.

Duran, A. et al., 2009. Characterization of illuminated manuscripts by laboratory-made portable XRD and micro-XRD systems. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 395(7), pp.1997–2004.

Duran, A., Jimenez De Haro, M.C., et al., 2010. Determination of Pigments and Binders in Pompeian Wall Paintings Using Synchrotron Radiation - High-Resolution X-Ray Powder Diffraction and Conventional Spectroscopy - Chromatography. *Archaeometry*, 52(2), pp.286–307.

Duran, A., Franquelo, M.L., et al., 2011. Forgery detection on an Arabic illuminated manuscript by micro-Raman and X-ray fluorescence spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(1), pp.48–55.

Duran, A., Castaing, J. & Walter, P., 2010. X-ray diffraction studies of Pompeian wall paintings using synchrotron radiation and dedicated laboratory made systems. *Applied Physics A*, 99(2), pp.333–340.

Eastaugh, N. et al., 2013. *Pigment Compendium*, New York: Taylor and Francis.  
Eastaugh, N. et al., 2004. *The Pigment Compendium: A Dictionary of Historical Pigments*, Amsterdam: Elsevier.

Edreira, M.C. et al., 2001. Roman wall paintings characterization from Cripta del Museo and Alcazaba in Mérida ( Spain ): chromatic , energy dispersive X-ray

fluorescence spectroscopic , X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopic analysis. *Analytica Chimica Acta*, 434, pp.331–345.

Edreira, M.C. et al., 2003. Spectroscopic analysis of roman wall paintings from Casa del Mitreo in Emerita Augusta, Mérida, Spain. *Talanta*, 59(6), pp.1117–39.

Eveno, M., Duran, A. & Castaing, J., 2010. A portable X-ray diffraction apparatus for in situ analyses of masters' paintings. *Applied Physics A*, 100(3), pp.577–584.

De Faria, D.L. a. & Lopes, F.N., 2007. Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them? *Vibrational Spectroscopy*, 45(2), pp.117–121.

Forment, F., Tournié, A. & Colomban, P., 2008. Raman identification of natural red to yellow pigments : ochre and iron-containing ores. *Journal of Raman Spectroscopy*, 39, pp.560–568.

Franquelo, M.L. et al., 2009. Comparison between micro-Raman and micro-FTIR spectroscopy techniques for the characterization of pigments from Southern Spain Cultural Heritage. *Journal of Molecular Structure*, 924-926, pp.404–412.

Fuchs, M. & Béarat, H., 1997. Analyses physico-chimiques et peintures murales romaines à Avenches, Börsingen, Dietikon et Vallon. In H. Bearat et al., eds. *Roman Wall Painting. Materials, Techniques, Analysis and Conservation. Proceedings of the International Workshop*. Fribourg: Institute of Mineralogy and Petrology, Fribourg University, pp. 35–61.

García Bueno, A. et al., 2000. Estudio de materiales y técnica de ejecución de los restos de pintura mural romana hallados en una excavación arqueológica en Guadix (Granada). *Espacio, Tiempo y Forma. Serie I, Prehistoria y Arqueología*, 13, pp.253–278.

García Garrido, R., 2004. Los pigmentos y la paleta del artista. In J. L. Caivano & M. A. López, eds. *Argencolor 2004. Séptimo Congreso Argentino del Color*. Buenos Aires: Nobuko, pp. 165–172.

García Ramos, G., Justo Erbez, A. & Abad Casal, L., 1976. Estudio fisicoquímico y mineralógico de una serie de pinturas y revestimientos murales de itálica (Sevilla). *Archivo Español de Arqueología*, pp.144–152.

Gargano, M. et al., 2006. Variazioni dello spettro di riflettanza di pigmenti in miscele di pigmenti antichi. In C. Arias & M. P. Colombini, eds. IV Congresso Nazionale di Archeometria. Pisa.

Garofano, I. et al., 2011. Natural Earth Pigments From Roman and Arabic Wall Paintings Revealed by Spectroscopic Techniques. *Spectroscopy Letters*, 44(7-8), pp.560–565.

Garofano, I., Robador, M.D. & Duran, A., 2014. Materials Characteristics of Roman and Arabic Mortars and Stuccoes from the Patio De Banderas in the Real Alcazar of Seville (Spain). *Archaeometry*, 4, pp.541–561.

Garofano, I., Robador, M.D. & Duran, A., 2014. Materials Characteristics of Roman and Arabic Mortars and Stuccoes from the Patio De Banderas in the Real Alcazar of Seville (Spain)\*. *Archaeometry*, 4, pp.541–561.

Genestar, C. & Pons, C., 2005. Earth pigments in painting: characterisation and differentiation by means of FTIR spectroscopy and SEM-EDS microanalysis. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 382(2), pp.269–74.

Gettens, J.R., Feller, R.L. & Chase, W.T., 1972. Vermilion and Cinnabar. *Studies in Conservation*, 17(2), pp.45–69.

Gianoncelli, A. et al., 2008. A portable instrument for in situ determination of the chemical and phase compositions of cultural heritage objects. *X-Ray Spectrometry*, 37, pp.418–423.

Gil, M. et al., 2014. Material and diagnostic characterization of 17th century mural paintings by spectra-colorimetry and SEM-EDS: An insight look at José de Escovar Workshop at the CONVENT of Na Sra a da Saudação (Southern Portugal). *Color Research & Application*, 39(3), pp.288–306.

Harley, R.D., 2001. *Artists' Pigments: c. 1600-1836*, Archetype Publications.

Hayez, V. et al., 2004. Identification of pigments on a 16th century Persian manuscript by micro-Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35(89), pp.781–785.

Hein, A., Karatasios, I. & Mourelatos, D., 2009. Byzantine wall paintings from Mani (Greece): microanalytical investigation of pigments and plasters. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 395(7), pp.2061–71.

Hradil, D. et al., 2003. Clay and iron oxide pigments in the history of painting. *Applied Clay Science*, 22(5), pp.223–236.

Hradil, D. et al., 2004. Green Earth Pigment from the Kadaň Region, Czech Republic: Use of Rare Fe-rich Smectite. *clays and clay minerals*, 52(6), pp.767–778.

Iordanidis, A. et al., 2011. Byzantine wall paintings from Kastoria, northern Greece: spectroscopic study of pigments and efflorescing salts. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 78(2), pp.874–87.

Kakoulli, I., 1997. Roman wall paintings in Cyprus: a scientific investigation of their technology. In H. Bearat et al., eds. *Roman Wall Painting. Materials, Techniques, Analysis and Conservation. Proceedings of the International Workshop*. Fribourg: Institut of Mineralogy and Petrology, Fribourg University, pp. 131–142.

Kartsonaki, M. et al., 2007. Non destructive identification of the colouring substances on the monuments studied by colorimetry. In 4th International Conference on NDT. Chania, Crete-Greece.

Klinowski, J. et al., 1987. Magic-angle-spinning NMR shows the aluminosilicate framework of ultramarine to be disordered. *Nature*, 330(6143), pp.56–58.

Kosmas, C.S., Franzmeier, D.P. & Schulze, D.G., 1986. Relationship among derivative spectroscopy, color, crystallite dimensions, and Al substitution of synthetic goethites and hematites. *Clays and Clays Minerals*, 34(6), pp.625–634.

Malacara, D., 2002. *Color Vision and Colorimetry, Theory and Applications*, USA: Spie Press Editions.

Manzano, E. et al., 2000. Mortars, pigments and binding media of wall paintings in the “Carrera del Darro” in Granada, Spain. *Journal of Cultural Heritage*, 1(1), pp.19–28.

Marey Mahmoud, H.H., 2013. Identification of green earth pigments in Coptic wall paintings using ESEM-EDX , FTIR imaging and Visible Reflectance Spectroscopy. *Estudos de conservação e restauro*, 5, pp.68–76.

Marshall, L.-J.R. et al., 2005. Analysis of ochres from Clearwell Caves: the role of particle size in determining colour. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 61(1-2), pp.233–41.

Mayer, R., 1993. *Materiales y técnicas del arte*, Ediciones AKAL.

Mazzocchin, G. a et al., 2003. Analysis of pigments from Roman wall paintings found in Vicenza. *Talanta*, 61(4), pp.565–72.

Mazzocchin, G. a, Agnoli, F. & Salvadori, M., 2004. Analysis of Roman age wall paintings found in Pordenone, Trieste and Montegrotto. *Talanta*, 64(3), pp.732–41.

Mazzocchin, G.A., Baraldi, P. & Barbante, C., 2008. Isotopic analysis of lead present in the cinnabar of Roman wall paintings from the Xth Regio “(Venetia et Histria)” by ICP-MS. *Talanta*, 74(4), pp.690–3.

Moretto, L.M., Orsega, E.F. & Mazzocchin, G.A., 2011. Spectroscopic methods for the analysis of celadonite and glauconite in Roman green wall paintings. *Journal of Cultural Heritage*, 12(4), pp.384–391.

De Oliveira, L.F.C. et al., 2002. Caput mortuum: spectroscopic and structural studies of an ancient pigment. *The Analyst*, 127(4), pp.536–541.

Oltrogge, D., 2008. *The Use of VIS Spectroscopy in Non Destructive Paint Analysis*, Cologne.

Orfanakos, V., 2004. *Chromatometry: basic principles*, Athens: Stamouli Editions.

Pagès-Camagna, S. et al., 2010. Non-destructive and in situ analysis of Egyptian wall paintings by X ray diffraction and X ray fluorescence portable systems. *Applied Physics A*, 100(3), pp.671–681.

Pages-Camagna, S. & Colinart, S., 2003. The Egyptian green pigment. Its manufacturing process and links to Egyptian blue. *Archaeometry*, 4, pp.637–658.

Paz Rebollo San Miguel, E., 2011. *Application of imagin spectroscopy to the chemistry of cultural heritage field*. Università degli Studi di Padova.

Perardi, A., Appolonia, L. & Mirti, P., 2003. Non-destructive in situ determination of pigments in 15th century wall paintings by Raman microscopy. *Analytica Chimica Acta*, 480(2), pp.317–325.

Petit, J., Roire, J. & Valot, H., 1995. *Des liants et des couleurs*, EREC éditeur - Puteaux.

Pliny the Elder, 1968. Vol. IX. In *Natural History in Ten Volumes*. Cambridge: Loeb Classical Library.

Pomiès, M.P. & Menu, M., 1999. Red palaeolithic pigments: Natural hematite or heated goethite? *Archaeometry*, 41(2), pp.275–285.

Rafalska-Lasocha, A. et al., 2012. X-ray powder diffraction investigation of green earth pigments. *Powder Diffraction*, 25(01), pp.38–45.

Rallo Gruss, C., 2003. La pintura mural hispano-musulmana. ¿Tradición o innovación? *Al-Qantara*, XXIV(1), pp.109–137.

Restrepo Baena, O.J., 1996. Pigmento azul ultramar: Caracterización del proces y producto. Universidad de Oviedo.

Romani, A. et al., 2010. Fluorescence spectroscopy: a powerful technique for the noninvasive characterization of artwork. *Accounts of chemical research*, 43(6), pp.837–46.

Ruan, H. et al., 2002. Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58(5), pp.967–981.

Sánchez Vizcaíno, A. et al., 2005. Microscopia Raman en dos contextos arqueológicos de época orientalizante e ibérica. In *VI Congreso Ibérico de Arqueometría*. pp. 175–182.

San Andrés, M., Sancho, N. & De la Rioja, J.M., 2010. Alquimia: Pigmentos y colorantes históricos. *Anales de Química*, 106(1), pp.58–65.

Schiegl, S. & El Goresy, A., 2006. Comments on S.Pages-Camagna and S. Colinart “The Egyptian green pigments: Its manufacturing process and links to Egyptian blue, *Archaeometry*, 45(4) (2003). *Archaeometry*, 48(4), pp.707–709.

Schiegl, S., Weiner, K.L. & El Goresy, A., 1992. The Diversity of Newly Discovered Deterioration Patterns in Ancient Egyptian Pigments: Consequences to Entirely New Restoration Strategies and to the Egyptological Colour Symbolism. *MRS Proceedings*, 267, pp.831–858.

Siddall, R., 2006. Not a day without a line drawn: Pigments techniques. *infocus*, (2), pp.18–31.

Singer, C., Holmyard, E.J. & Hall, A.R., 1954. *A History of Technology*, Oxford: Clarendon Press.

Stiers, W. & Schwertmann, U., 1985. Evidence for manganese substitution in synthetic goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, pp.1909–1911.

Torrent, J. & Barrón, V., 2002. Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, pp.1438–1446.

Torrent, J. & Schwertmann, U., 1987. Influence of hematite on the color of red beds. *Journal of Sedimentary Petrology*, 57(4), pp.682–686.

Ullrich, D., 1987. Egyptian blue and green frit. Characterisation, history and occurrence, synthesis. *Caractérisation des peintures pariétales et murales, Ravello(17)*, pp.324–332.

Van der Snickt, G. et al., 2008.  $\mu$ -XRF/ $\mu$ -RS vs. SR  $\mu$ -XRD for pigment identification in illuminated manuscripts. *Applied Physics A*, 92(1), pp.59–68.

Vázquez de Ágredos Pascual, M.L., 2009. El color y lo funerario entre los mayas de ayer y hoy . *Ritual , magia y cotidianeidad. Península*, IV(1), pp.61–73.

Vitruvius, M., 1999. Book VII. In *The ten books on architecture*. Cambridge - New York: Cambridge University Press.

## Capítulo 4

# Cerámicas vidriadas del Real Alcázar de Sevilla datadas entre los siglos XI y XV: composición, tecnología de fabricación y procesos de degradación

### 4.1. Introducción

La cerámica ha sido el primer material sintético creado por los seres humanos. Las cerámicas derivadas de la arcilla constituyen uno de los puntos de partida de la civilización actual (Shelach 2012; Compañía Prieto 2013). En arqueología, el término cerámica suele restringirse a los utensilios de cocina domésticos y a objetos artísticos hechos de arcilla (Rice 2005), existiendo dentro de ellos una amplia variedad que se distinguen, entre otras características, por su grado de porosidad o vitrificación, presencia o no de tratamientos superficiales, etc.

La arcilla es un material natural que se encuentra en la superficie terrestre, formada por los procesos de erosión que sufren las rocas bajo la acción de las aguas superficiales. Las arcillas se componen de los minerales de la arcilla, filosilicatos principalmente que confieren plasticidad y dureza, y fases asociadas a la arcilla que son minerales no plásticos, como el cuarzo (Compañía Prieto 2013).

La cerámica es el producto obtenido de la transformación irreversible de la arcilla por tratamiento térmico. Cuando un objeto de arcilla se seca y se calienta por encima de unos 600 °C, pierde irreversiblemente su plasticidad. La transformación no es repentina, sino gradual (**tabla 4.0**). La temperatura a la que tienen lugar las transformaciones no es fija, sino que dependen de la mineralogía y composición química de la arcilla de partida. Así por ejemplo, las arcillas ricas en elementos alcalinos, funden a temperaturas menores (Compañía Prieto 2013).



El volumen de las cerámicas en el Mundo Antiguo fue considerable a juzgar por el tamaño de sus vertederos. Por tanto, el aprovisionamiento de las materias primas requeridas, tratándose de materiales con escaso valor añadido, debió situarse a poca distancia del centro productor para resultar económico (Compañía Prieto 2013).

Temperatura (°C)	Transformación
25 - 100	Secado: pérdida de agua en exceso
100 - 500	Deshidratación y pérdida de plasticidad
500 - 600	Deshidratación: pérdida del agua estructural
600 -900	Desmoronamiento estructural. Vitrificación incipiente
900 - 1700	Vitrificación y formación de nuevas fases
> 1700	Fusión

**Tabla 4.0.** Cambios causados en la arcilla por el calentamiento a alta temperatura.

En la bibliografía especializada se pueden encontrar varios trabajos dedicados al estudio de material cerámico islámico encontrado en la ciudad de Sevilla (Collantes de Terán & Zozaya Stabel-Hansen 1972; Valor Piechotta 1987; Lafuente Ibáñez 2003). Antes del siglo XI, la producción de cerámica en Sevilla no era una actividad especialmente conocida; y no es hasta los siglos posteriores cuando comienza a detectarse un florecimiento significativo de la misma en la ciudad. Las piezas cerámicas estudiadas en esta tesis doctoral pertenecen al periodo entre los siglos XI y XV de nuestra Era, y fueron encontradas en varias excavaciones arqueológicas realizadas en el recinto de Real Alcázar de Sevilla. En las diferentes producciones cerámicas se observa variedad en sus formas y decoración, lo que demuestra una progresiva adaptación a las innovaciones traídas por los diferentes conquistadores procedentes del norte de África. De entre todas ellas, la dominación almohade constituyó un periodo significativo en la producción cerámica en esta zona del sur peninsular.

Las técnicas de decoración comprenden una gran variedad de revestimientos que son aplicados a los cuerpos cerámicos. Los primeros revestimientos o esmaltes islámicos que se realizaron eran de naturaliza alcalina (cal como fundente), ligeramente cocido para retener pequeñas burbujas y otras partículas sin reaccionar, y así obtener un sustrato blanco sobre el que se creaban las distintas decoraciones. Posteriormente, se introduce el plomo de forma progresiva junto con la casiterita, añadida simultáneamente para mejorar la opacidad del vidrio (Caiger Smith 1991; Mason 2004). En la época islámica también se empleó el lustre en la decoración de sus cerámicas. El lustre es una decoración de aspecto metálico resultado de la presencia en la capa de vidriado de nanopartículas de cobre y/o plata (Kingery & Vandiver 1986; Pérez-Arantegui et al. 2001). Esta técnica que tiene su origen en el mundo islámico de oriente, llegó a extenderse por España.

En la Península Ibérica, la producción de vidriados cerámicos con estaño en su composición comenzó en el siglo X con unos característicos diseños en verde y negro sobre un fondo de esmalte blanco. Esta decoración es la conocida como verde - manganoso, y su periodo de mayor esplendor fue durante el periodo califal. Esta decoración cerámica se relaciona principalmente a la producción cerámica palaciega asociada al esplendor de Madinat al-Zahra (palacio de Abd al-Rahman III, a 5 km de Córdoba), no obstante este estilo verde - manganoso se extendió a otras zonas del al-Ándalus, como demuestra la amplia difusión que tuvo esta técnica de decoración en todo el reino de Taifas (Cano Piedra 1996; Molera et al. 2001). En la segunda mitad del mismo siglo, apareció en al-Ándalus la técnica de cuerda seca (Dominguez Bedmar 1987; Castillo Galdeano & Martínez Madrid 1993) que llegó a convertirse en una de las principales técnicas empleadas en la fabricación de cerámicas decoradas con esmaltes. Esta técnica fue contemporánea al verde - manganoso, aunque su uso prevaleció por más tiempo que ésta última. En el siglo XII, la producción de cerámica verde - manganoso desapareció, al tiempo que la técnica de la cuerda seca se hizo muy popular. La cerámica con lustre apareció alrededor del siglo XI (Polvorinos Del Rio et al. 2010), sin embargo son pocos los talleres de este tipo de cerámicas encontrados en el sur de España, que no empiezan a documentarse hasta el siglo XIII (Molera et al. 2001).

Los materiales cerámicos pueden sufrir varios tipos de alteraciones físicas y/o químicas durante su enterramiento. La etapa en la que los objetos de cerámica permanecen enterrados está asociada a un periodo que es crítico en la modificación de sus propiedades físico-químicas iniciales (Tschegg 2009). Los agentes de alteración que tienen efecto sobre las cerámicas enterradas puede ser intrínsecos - el propio material cerámico - y extrínsecos debidos al entorno en el que están enterradas las piezas. La presencia de fases minerales secundarias formadas después del enterramiento es un factor importante en los estudios arqueométricos de las cerámicas. La presencia de estas fases va a influir en la agrupación de las cerámicas en base a su composición, ya que éstas pueden alterar la composición química y mineralógica original (Buxeda i Garrigós et al. 2001; Schwedt et al. 2004) y que va a depender de las características de la condiciones ambientales después del enterramiento (Maritan & Mazzoli 2004). Por este motivo, en el estudio de la procedencia, así como de la tecnología de producción, de materiales cerámicos arqueológicos, las posibles modificaciones físicas y alteraciones químicas sufridas durante el enterramiento es un hecho que debe ser tenido en cuenta.

Los cloruros, bicarbonatos, sulfatos, nitratos, acetatos, cuyos efectos dependerán del pH, la temperatura y la humedad relativa del suelo, son las sales que con mayor frecuencia se observan en las cerámicas, aunque la descomposición de la materia orgánica, así como las cenizas de los hornos o la presencia de hueso también pueden

alterar la cerámica enterrada. Aunque en la actualidad se considera que la acumulación de fosfatos en las cerámicas es consecuencia de la contaminación del suelo debido a los enterramientos y otras actividades humanas (Pollard & Heron 2008), existen desacuerdos sobre si el mecanismo de acumulación es debido a la absorción de aniones en la superficie interna de la cerámica, o si bien es producto de la precipitación química del mismo a partir de su disolución (Freestone et al. 1994).

## **4.2. Objetivos**

El objetivo de esta parte de la investigación es doble. Por un lado se busca profundizar y mejorar el conocimiento existente sobre la cerámica utilizada en el área del Real Alcázar de Sevilla desde la época musulmana hasta el Renacimiento, y por otro obtener información sobre el proceso de alteración o degradación sufrido por los vidriados decorativos de las cerámicas tras muchos años de enterramiento.

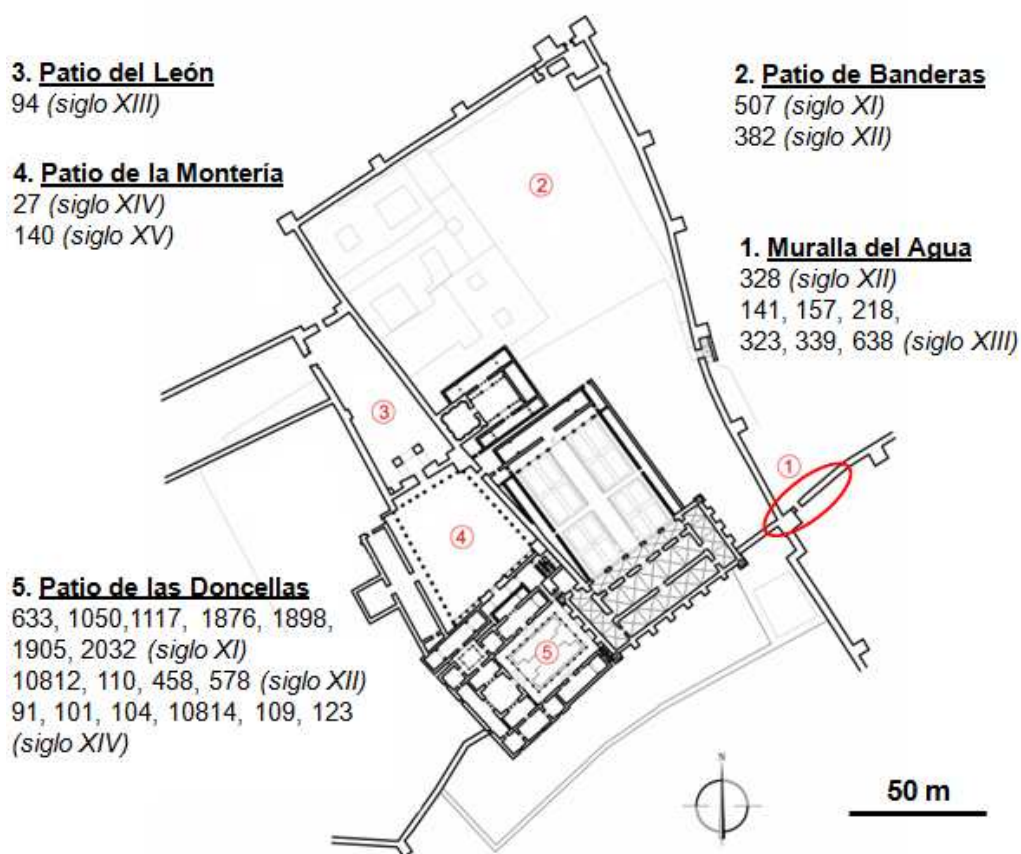
Para ello se han estudiado las pastas (cuerpos) y los vidriados de diversos fragmentos cerámicos datados entre los siglos XI y XV, y extraídos de varias excavaciones arqueológicas llevadas a cabo en el recinto del Real Alcázar de Sevilla. De estos fragmentos, dos de ellos aparecen decorados con lustre. La idea es deducir a partir de la composición de las cerámicas su origen y sus características tecnológicas, así como identificar una posible evolución cronológica y geográfica de las técnicas de producción de las mismas. En algunas de estas cerámicas se ha observado una degradación del vidriado. El estudio de esta capa de alteración permite llegar a comprender mejor este proceso de alteración planteado como uno de los objetivos de este trabajo.

## **4.3. Materiales y métodos**

### **4.3.1. Materiales**

Durante las excavaciones arqueológicas llevadas a cabo en la Muralla del Agua, el Patio de Banderas, el Patio del León, el Patio de la Montería y el Patio de las Doncellas del Real Alcázar de Sevilla se recuperaron un total de 29 fragmentos de cerámicas vidriadas (**figura 4.1**). Estas cerámicas se clasificaron inicialmente en base a la datación arqueológica, desde el siglo XI y hasta el siglo XV. Dentro de cada grupo, los fragmentos de cerámica se asociaron con diferentes usos (vajilla de mesa, ornamentación, cocina y almacenamiento) y se identificaron numerosas técnicas de

decoración en sus revestimientos vidriados (**tabla 4.1**), en base a los análisis tipológicos y estratigráficos de estas piezas realizados por Rosaria Huarte en el año 2002 (Huarte Cambra 2002). Una gran parte de los fragmentos estudiados (17) se recuperaron de la excavación del Patio de las Doncellas, donde además se encontró un jardín de época mudéjar y otros restos de los periodos islámicos. Otra gran parte de los fragmentos cerámicos (7) proviene de la Muralla del Agua. En los perfiles de esta excavación se observan rellenos asociados a diferentes suelos.



**Figura 4.1.** Mapa de ubicación de las excavaciones arqueológicas en el recinto de Real Alcázar de Sevilla y de las piezas cerámicas extraídas de cada una de ellas

Los fragmentos de cerámica 1876, 1898 y 1905 del siglo XI (**tabla 4.1**) corresponden a piezas del estilo Madinat al-Zahra. Su recubrimiento consiste en un vidriado opaco (blanco) a base de estaño, decorado con diseños verdes y negros. Para esta ornamentación se usan óxidos de cobre para el verde y de manganeso para la tonalidad púrpura o negruzca. La técnica de la *cuerda seca* se caracteriza por la presencia de una línea de color negro. Esta línea consiste en una mezcla de óxido de manganeso mezclada con una sustancia grasa que permite su aplicación.



**507** - Mesa melado  
*Siglo XI*



**633** - Mesa melado  
*Siglo XI*



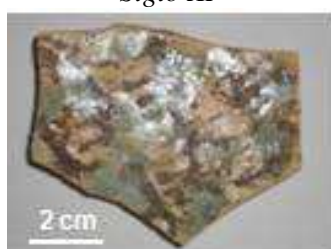
**1050** - Mesa almagra  
*Siglo XI*



**1117** - Mesa lustre  
*Siglo XI*



**1876** - Mesa verde -  
manganeso - *Siglo XI*



**1898** - Mesa verde -  
manganeso - *Siglo XI*



**1905** - Mesa verde -  
manganeso - *Siglo XI*



**2032** - Mesa verde  
*Siglo XI*



**110** - Mesa verde  
*Siglo XII*



**328** - Mesa amarillo  
*Siglo XII*



**382** - Mesa cuerda seca  
total - *Siglo XII*



**458** - Mesa melado  
*Siglo XII*



**578** - Mesa verde y melado  
*Siglo XII*



**10812** - Mesa verde  
*Siglo XII*



**94** - Mesa verde  
*Siglo XIII*

**Tabla 4.1.** Fragmentos cerámicos analizados en este trabajo de investigación



**141** - Mesa melado  
*Siglo XIII*



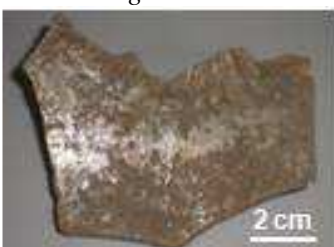
**157** - Tapa verde  
*Siglo XIII*



**218** - Mesa melado  
*Siglo XIII*



**323** - Cocina melado  
*Siglo XIII*



**339** - Mesa verde  
*Siglo XIII*



**638** - Almacenaje verde  
*Siglo XIII*



**27** - Mesa loza azul  
*Siglo XIV*



**91** - Cocina melado  
*Siglo XIV*



**101** - Mesa verde y blanco  
*Siglo XIV*



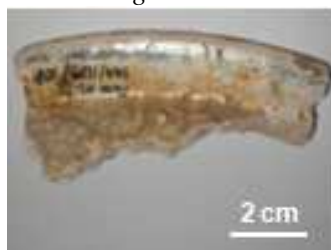
**104** - Mesa verde  
*Siglo XIV*



**109** - Mesa loza azul  
*Siglo XIV*



**123** - Ornamentación  
lustre - *Siglo XIV*



**10814** - Mesa loza azul  
*Siglo XIV*



**140** - Mesa loza azul  
*Siglo XV*

**Tabla 4.1. (cont.)** Fragmentos cerámicos analizados en este trabajo de investigación

Su finalidad es evitar que se mezclen los vidriados de diferentes colores durante el proceso de cocción, dejando tras ésta una línea o “cuerda seca” de cerámica sin esmaltar (Pérez-Arantegui et al. 1999). Mientras que en la técnica *verde - manganeso* las líneas de color negro se depositan sobre el vidriado blanco que cubre toda la superficie de la cerámica, en la técnica de la cuerda seca esta línea de óxido de manganeso (contorno negro) se dibuja directamente sobre la pasta o cuerpo de la cerámica, y luego se aplican las preparaciones de vidrio de distintos colores.

Dependiendo de la proporción de la superficie cerámica decorada se pueden distinguir dos técnicas: la *cuerda seca total*, cuando toda la superficie está decorada, y la *cuerda seca parcial*, donde la aplicación del vidriado se realiza solo en una parte de la superficie quedando la pasta cerámica parcialmente visible y formando a su vez parte del diseño (Chapoulie et al. 2005). El fragmento de cerámica 382 del siglo XII pertenece al primer grupo (**tabla 4.1**).

La mayoría de los fragmentos cerámicos corresponden a cerámicas vidriadas con decoraciones monocromáticas de color melado, amarillo o verde. Los fragmentos melados, con vidriado de plomo transparente de color amarillo miel, son el 507 y 633 del siglo XI, el 458 y 578 (reverso) del siglo XII, el 141, 218 y 323 del siglo XIII y el 91 del siglo XIV. En algunos de estos fragmentos se observan también trazas negras de manganeso (**tabla 4.1**).

El fragmento de cerámica 328 del siglo XII es el único que está decorado con vidriado amarillo, mientras que los fragmentos 2032 del siglo XI, 110, 578 y 10812 del siglo XII; 94, 157, 339 y 638 del siglo XIII y 104 del siglo XIV presenta una decoración monocromática en verde (**tabla 4.1**). Solo el fragmento de cerámica 101 del siglo XIV tiene dibujos geométricos en verde pintados sobre una capa de recubrimiento de vidriado blanco (**tabla 4.1**). Similares a esta última cerámica con decoración dicromática pero con el diseño en color azul son los fragmentos 27, 109 y 10814 del siglo XIV, y el 140 del siglo XV (**tabla 4.1**).

Por último, entre el conjunto de estas cerámicas del Real Alcázar de Sevilla también se identificó el fragmento 1050 del siglo XI con decoración no vidriada (técnica almagra), y los fragmentos 1117 del siglo XI y 123 del siglo XIV con lustre (**tabla 4.1**). El fragmento 1117 ha sido estudiado previamente por el arabista Rafael Valencia, quien describió a la muestra, por la alta calidad de su decoración, como un fragmento de cerámica palaciega, probablemente perteneciente al rey de taifas al-Mutamid. El fragmento presenta una inscripción en caligrafía cúfica de los abadíes que significa “por lo cual mandó”. Su origen se sitúa en El Cairo, Egipto.



#### 4.3.2. Métodos

Para el estudio de estas cerámicas se empleó una metodología que incluye dos conjuntos de métodos analíticos, los invasivos y los no invasivos.

##### 4.3.2.1. Técnicas de análisis invasivas

Del conjunto de fragmentos recuperados de las distintas excavaciones del Real Alcázar de Sevilla se realizó una selección de fragmentos considerados de mayor interés debido a los colores o a la alteración del vidriado. De cada uno de estos fragmentos seleccionados se tomó una muestra que fue examinada bajo el microscopio óptico Nikon Optiphot con x25, x50 y x100 aumentos. Previamente las muestras de cerámica de tamaño milimétrico fueron embutidas en un bloque de resina de polivinilo y posteriormente pulido hasta obtener secciones transversales de las mismas. Después de la observación bajo microscopio óptico, las secciones transversales se recubrieron con oro y se examinaron en un microscopio electrónico de barrido HITACHI S4800 (SEM). El análisis químico elemental de las secciones transversales se realizó mediante una sonda de energía dispersiva de rayos X (EDX) acoplada al SEM con un voltaje de 20kV. El estudio de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se llevó a cabo con un equipo Jasco FTIR - 6200. Previamente, las muestras en polvo tomadas de los fragmentos cerámicos se mezclaron con KBr (transparente a la radiación infrarroja) para formar una pastilla por aplicación de una alta presión, y poder llevar a cabo así las medidas. Por su parte los análisis térmicos se realizaron utilizando un equipo simultáneo de análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimetría (TG) STD Q600 TA. Las mediciones se llevaron a cabo bajo corriente de aire y flujo de N<sub>2</sub> hasta temperaturas de 1000 °C con un gradiente de temperaturas de 10 °C/min. La difracción de rayos X (DRX) convencional en polvo se realizó con un difractómetro PANanalytical modelo X'Pert Pro MPD. Las condiciones de operación fueron 40 kV y 40 mA con radiación K $\alpha$  del Cu. Los datos de difracción abarcaron un rango de 2 $\theta$  de 3 - 60° con un paso de 0.02° y un tiempo de adquisición de 240 s.

##### 4.3.2.2. Técnicas de análisis NO invasivas

La DRX con ángulo de incidencia rasante ( $\Omega = 2^\circ$ ) se realizó utilizando el mismo equipo empleado en la DRX convencional (ver punto anterior) y se empleó en el análisis de la superficie de aquellos fragmentos que presentaban un mayor nivel de alteración en su vidriado. Esta técnica proporciona información precisa sobre la estructura cristalina y composición de la superficie sin la necesidad de toma de muestra (Perez-Rodriguez et al. 2013). Por su parte, para los análisis Raman se empleó un espectrómetro Raman de alta resolución Horiba Jobin - Yvon Lab - Ram HR 800.



Para minimizar la fluorescencia de los propios material se utilizó principalmente la fuente de 784,6 nm (láser rojo). El tamaño de la zona analizada depende del objetivo empleado del microscopio al que está acoplado el microscopio. Cada espectro Raman se registró durante 10 minutos con una resolución espectral de  $2\text{cm}^{-1}$ .

La espectroscopia RBS, junto con las espectroscopias PIXE (técnicas de haces de iones), se han impuesto en los últimos años como las técnicas más adecuadas para el estudio de cerámicas por tratarse de técnicas no destructiva y de rápida adquisición, y por dar información sobre elementos presentes en cantidades de trazas.

La espectroscopia PIXE (particle induced X-ray emission) aplicada directamente sobre los fragmentos cerámicos permite determinar su composición química elemental, utilizando como fuente de excitación un haz de protones a 3 MeV en presencia de una corriente de He entre muestra y detector. Estos análisis se llevaron a cabo en el acelerador de partículas AGLAE situado en el Palacio del Louvre (Calligaro et al. 2004; Salomon et al. 2008). El análisis puntual abarca un área de  $50\text{ }\mu\text{m}$  de diámetro y entre 20 y  $50\text{ }\mu\text{m}$  de profundidad. La muestra es barrida en unos pocos  $\text{mm}^2$  para permitir promediar los datos y obtener así resultados más representativos. El equipo está dotado de dos detectores de rayos X, uno de alta y otro de baja energía. El programa GUPIX se utilizó para procesar los datos (Campbell et al. 2010), y varios vidrios y minerales se emplearon como referencia para ajustar las condiciones de simulación de los datos (ajuste en la composición de los patrones dentro del  $\pm 5\%$  estimado como válido). El programa GUPIX determina la intensidad de los picos característicos de rayos X de los elementos presentes mediante el ajuste de un espectro simulado al espectro experimental, mediante la técnica “non-linear least-square” (de Viguerie et al. 2009). Las concentraciones se calcularon bajo el supuesto de que los elementos se distribuyen de manera uniforme en el volumen involucrado en el análisis PIXE.

La espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS) es una poderosa técnica analítica utilizada en ciencia de materiales para el análisis cuantitativo de la composición química elemental y su distribución en función de la profundidad. La técnica se basa en la medida del número y distribución energética de los iones retrodispersados por los átomos localizados en la superficie de la muestra.

Un ión retrodispersado es aquel que sufre una colisión elástica con los núcleos de la superficie y son dispersados con un ángulo mayor a  $90^\circ$ . La conservación de la energía cinética y del momento lineal determina la energía final del ión ( $E$ ), la cual está dada por la ecuación

$$E = E_0 \left( \frac{M_2 - M_1}{M_1 + M_2} \right)^2$$

Esta última ecuación indica que los iones retrodispersados ( $M_1$ ) que llegan a la superficie con una energía inicial  $E_0$  sufre una modificación que depende de la masa de los átomos de la superficie ( $M_2$ ). Midiendo la distribución de energías  $E$  saliente se puede obtener el espectro de masas. No obstante, este argumento se aplica exclusivamente a los átomos superficiales de la muestra ya que para los que están en el interior se debe tener en cuenta la pérdida de energía del ión incidente hasta el lugar de la colisión, así como la del ión retrodispersado durante el trayecto hasta escapar del material. Esta pérdida de energía por unidad de distancia es de naturaleza fundamentalmente electrónica y se conoce aproximadamente para cada material, lo que permite la conversión del espectro RBS en un perfil de profundidad (Leal & Domínguez Rodríguez 2000).

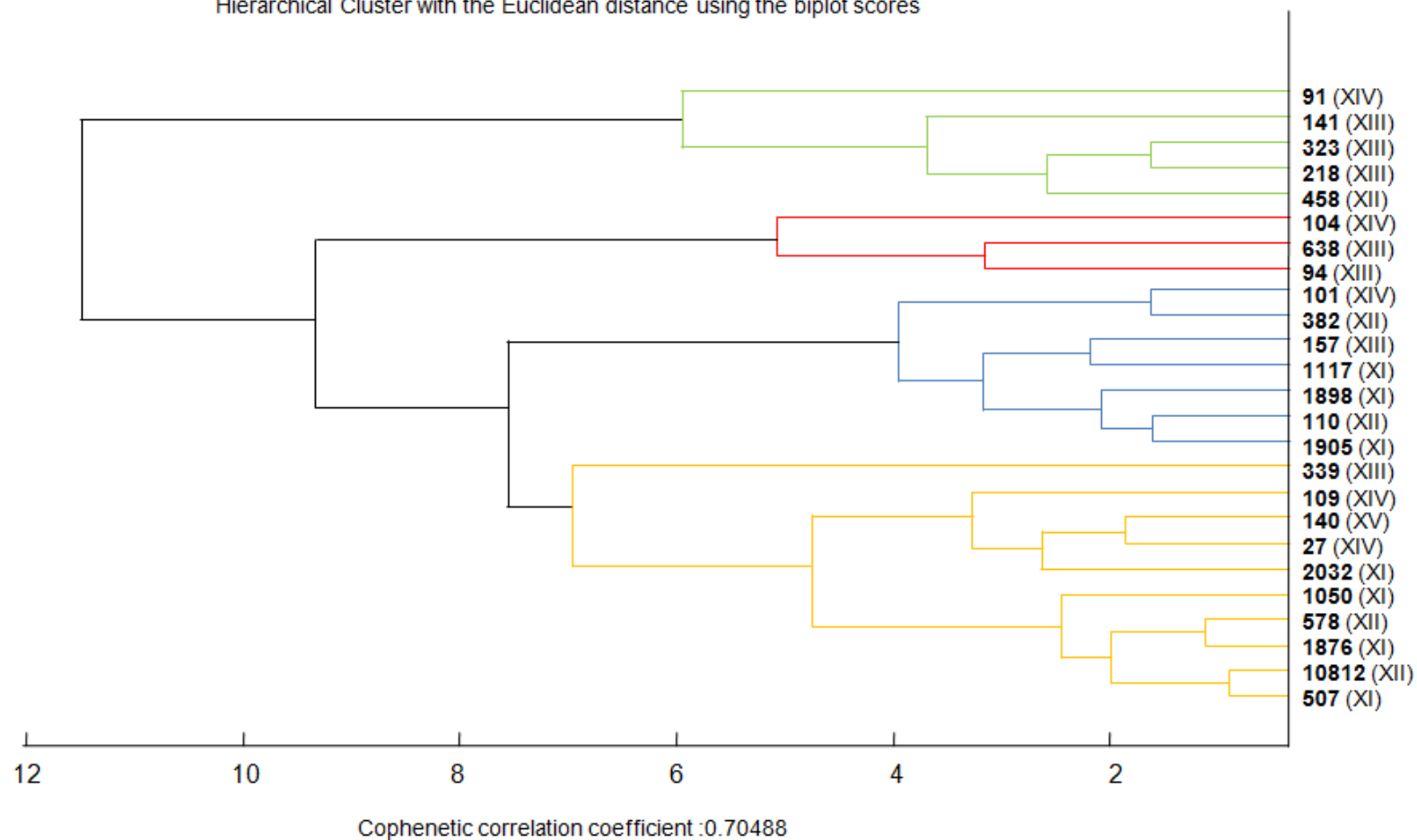
En este trabajo, la espectroscopia de Retrodispersión de Rutherford (RBS) se aplicó en el análisis de las decoraciones con lustre. Estos análisis también se realizaron en el acelerador de partículas AGLAE. La espectroscopia RBS se aplicó en las zonas con brillo metálico (lustre), y en el vidriado de las zonas adyacentes con una fuente de partículas  $\alpha$  ( $4\text{He}^{2+}$ ) a 3 MeV y un tamaño de haz de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ . Con ayuda del programa de simulación SIMNRA se determina la distribución de energía de las partículas retrodispersadas elásticamente y se describen los primeros micrómetros de la superficie del objeto analizado como un conjunto de capas discretas con composiciones y espesores variables. A diferencia del PIXE, la sensibilidad del RBS es pobre para los elementos ligeros. Sin embargo, su precisión para la estimación del contenido en elementos pesados y de su distribución en profundidad es bastante buena (Polvorinos Del Rio et al. 2006).

## 4.4. Resultados y discusión

### 4.4.1. Pastas cerámicas

Del conjunto de cerámicas vidriadas estudiadas en este trabajo, la pasta o el cuerpo cerámico de 25 de ellas se analizaron mediante PIXE. Posteriormente, los datos químicos obtenidos fueron tratados estadísticamente mediante análisis de clusters.

Hierarchical Cluster with the Euclidean distance using the biplot scores



**Figura 4.2.** Dendograma resultante del análisis de las pastas por PIXE de las cerámicas del Real Alcázar de Sevilla.

Muestra	Siglo	Descripción	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
458	XII	Mesa melado	0,94	2,43	17,36	57,21	2,66	9,75	1,12	7,40
141	XIII	Mesa melado	1,07	1,81	17,46	58,54	2,08	8,59	1,45	6,68
218	XIII	Mesa melado	1,17	1,63	17,57	62,09	2,10	4,81	1,06	8,69
323	XIII	Cocina melado	1,08	1,63	17,41	63,66	2,19	4,53	0,92	7,88
91	XIV	Cocina melado	0,69	0,79	17,89	68,03	2,19	1,06	1,10	7,62
<i>Media</i>			<i>0,99</i>	<i>1,66</i>	<i>17,54</i>	<i>61,91</i>	<i>2,24</i>	<i>5,75</i>	<i>1,13</i>	<i>7,65</i>
<i>Desviación estándar (DE)</i>			<i>0,17</i>	<i>0,52</i>	<i>0,19</i>	<i>3,85</i>	<i>0,21</i>	<i>3,11</i>	<i>0,17</i>	<i>0,65</i>

**Tabla 4.2.** Datos PIXE de la composición de pastas cerámicas del grupo 1 (análisis cluster). Concentración en óxidos (% en masa).

Muestra	Siglo	Descripción	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
94	XIII	Mesa verde	0,65	2,24	10,64	51,87	1,40	24,93	0,72	4,43
638	XIII	Almacenamiento verde	1,00	2,59	12,52	61,32	0,68	12,92	0,64	5,68
104	XIV	Mesa verde	0,58	3,03	12,28	44,11	0,76	27,75	1,15	5,34
<i>Media</i>			<i>0,74</i>	<i>2,62</i>	<i>11,81</i>	<i>52,43</i>	<i>0,95</i>	<i>21,87</i>	<i>0,84</i>	<i>5,15</i>
<i>Desviación estándar (DE)</i>			<i>0,18</i>	<i>0,32</i>	<i>0,84</i>	<i>7,04</i>	<i>0,32</i>	<i>6,43</i>	<i>0,22</i>	<i>0,53</i>

**Tabla 4.3.** Datos PIXE de la composición de pastas cerámicas del grupo 2 (análisis cluster). Concentración en óxidos (% en masa).

<b>Muestra</b>	<b>Siglo</b>	<b>Descripción</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>MgO</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>CaO</b>	<b>TiO</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
1117	XI	Mesa lustre	1,35	3,18	16,08	51,63	1,21	18,03	0,72	6,94
1898	XI	Mesa verde - manganeso	1,35	3,31	15,72	49,90	0,90	18,08	0,69	6,91
1905	XI	Mesa verde - manganeso	1,05	3,13	15,13	48,47	1,30	21,58	0,88	6,75
110	XII	Mesa verde	1,14	2,78	15,98	49,74	2,14	18,21	0,79	7,06
382	XII	Mesa cuerda seca total	0,67	2,69	15,57	48,88	1,79	22,23	0,94	7,01
157	XIII	Tapa almacenamiento verde	1,05	3,09	16,16	52,25	2,09	18,45	0,83	6,91
101	XIV	Mes verde y blanco	0,57	2,56	15,21	48,86	1,72	24,69	0,90	7,08
<i>Media</i>			<i>1,03</i>	<i>2,96</i>	<i>15,69</i>	<i>49,96</i>	<i>1,59</i>	<i>20,18</i>	<i>0,82</i>	<i>6,95</i>
<i>Desviación estándar (DE)</i>			<i>0,28</i>	<i>0,26</i>	<i>0,38</i>	<i>1,35</i>	<i>0,43</i>	<i>2,46</i>	<i>0,09</i>	<i>0,10</i>

**Tabla 4.4.** Datos PIXE de la composición de pastas cerámicas del grupo 3 (análisis cluster). Concentración en óxidos (% en masa).

<b>Muestra</b>	<b>Siglo</b>	<b>Descripción</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>MgO</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>CaO</b>	<b>TiO</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
507	XI	Mesa melado	0,64	2,58	15,31	55,59	2,79	13,86	0,79	6,99
1050	XI	Mesa almagra	0,44	3,51	15,92	51,81	3,46	15,87	0,83	7,01
1876	XI	Mesa verde - manganeso	0,64	2,36	15,55	57,35	3,27	12,37	0,93	6,73
2032	XI	Mesa verde	0,92	1,84	15,12	59,14	1,91	12,48	0,83	6,08
10812	XII	Mesa verde	0,68	2,86	16,15	52,35	3,00	15,80	0,77	6,77
578	XII	Mesa verde y melado	0,77	2,52	15,59	54,64	3,29	13,02	0,96	6,25
339	XIII	Mesa verde	0,49	2,17	14,58	53,09	3,02	16,59	0,82	6,19
27	XIV	Mesa loza azul	0,62	2,48	14,90	55,41	2,15	14,78	0,75	6,53
109	XIV	Mesa loza azul	0,28	2,25	13,47	51,89	1,72	23,78	0,67	4,65
140	XV	Mesa loza azul	0,53	2,78	15,47	50,67	2,77	19,65	0,79	5,79
<i>Media</i>			<i>0,60</i>	<i>2,54</i>	<i>15,21</i>	<i>54,19</i>	<i>2,74</i>	<i>15,82</i>	<i>0,81</i>	<i>6,30</i>
<i>Desviación estándar (DE)</i>			<i>0,17</i>	<i>0,43</i>	<i>0,72</i>	<i>2,57</i>	<i>0,58</i>	<i>3,38</i>	<i>0,08</i>	<i>0,67</i>

**Tabla 4.5.** Datos PIXE de la composición de pastas cerámicas del grupo 4 (análisis cluster). Concentración en óxidos (% en masa).

De la aplicación del tratamiento estadístico (Iñigo et al. 2014), los fragmentos cerámicos quedaron agrupados en cuatro grupos de acuerdo a la composición química de sus pastas (**figura 4.2**).

El grupo 1 (**tabla 4.2**) está formado por los fragmentos de cerámica 458 (siglo XII), 141, 218 y 323 (siglo XIII) y 91 (siglo XIV). Este grupo se caracteriza por presentar un bajo contenido en CaO (entre 1 y 10 %) comparado con el resto de fragmentos cerámicos estudiados en este trabajo. Este bajo contenido en CaO está asociado a un alto porcentaje de SiO<sub>2</sub> (del 57 al 68 %) y de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (del 17,36 al 17,89 %). Estos datos sugieren que nos encontremos ante cerámicas procedentes de zonas alejadas al sitio de la excavación.

Las cerámicas en Sevilla por lo general tienen un alto contenido en calcio debido a que las arcillas locales son ricas en CaO ( $\approx 20\%$ ) (Polvorinos Del Rio et al. 2006; Polvorinos Del Rio & Castaing 2010), hecho que sí se observa en las cerámicas de los restantes grupos. Una característica de las cerámicas del grupo 1 es que todas presentan una decoración vidriada monocromática de color melado, siendo tres de ellas cerámica de mesa o vajilla (141, 218 y 458), y las otras dos de cocina (323 y 91).

El grupo 2 (**tabla 4.3**) está formado por las pastas cerámicas de los fragmentos 94 y 638 (siglo XIII) y 104 (siglo XIV). Las cerámicas de este grupo tienen el menor contenido en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de todos los fragmentos estudiados, moviéndose en un rango entre el 11 y el 12,5 %. Las tres muestras son cerámicas con recubrimiento vidriado de color verde, con la diferencia de que el uso de una de ellas, fragmento 638, está asociado a almacenamiento, y las otras dos a cerámica de mesa.

En el grupo 3 (**tabla 4.4**) se incluyen las pastas cerámicas de los fragmentos 1117, 1898 y 1905 (siglo XI), 110 y 382 (siglo XII), 157 (siglo XIII) y 101 (siglo XIV). Los cuerpos de este grupo se caracterizan por tener concentración similar en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15,13 - 16,16 %) y en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6,75 - 7,01 %). Comparado con el resto de grupos, el contenido en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es mayor al observado para las muestras del grupo 2, aunque con similar contenido en CaO. Los fragmentos cerámicos de este grupo corresponden a vajilla o cerámica de mesa, excepto el fragmento 157 que es parte de la tapa de un recipiente de almacenamiento, pieza similar a la 638 del grupo 2. La pieza 1117 corresponde a una cerámica lustrada, mientras que la 382 presenta decoración realizada con la técnica de la *cuerda seca total*. El resto de los fragmentos pertenece a cerámica verde o *verde - manganeso* de acuerdo a la clasificación de las técnicas de decoración de vidriados.

El último grupo (**tabla 4.5**) contiene el mayor número de piezas cerámicas: 507, 1050, 1876 y 2032 (siglo XI), 10812 y 578 (siglo XII), 339 (siglo XIII), 27 y 109 (siglo XIV) y 140 (siglo XV). El porcentaje de CaO en estas muestras (media 16%) es

ligeramente inferior al encontrado en los grupos 2 y 3 (media 22% y 20% respectivamente), mientras que el de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es similar al de grupo 3. Todos los fragmentos cerámicos de este grupo están descritos como cerámica de mesa pero con diferentes técnicas decorativas: melado, *verde - manganeso*, verde y azul sobre blanco.

Los tres grupos 2, 3 y 4 (clusters) exhiben una composición similar a base de una matriz calcárea, aunque se identificaron ciertas diferencias entre ellos. Estas pastas calcáreas tienen un contenido en calcio entre 12% y 28%, asociado en parte a la formación de gehlenita y piroxeno, como se verá más adelante. La cantidad de calcio tan significativa observada en estas piezas sugiere que la preparación de estas pastas está relacionada con el uso de arcillas magras típicas de la zona de Sevilla.

El análisis de las pastas cerámicas se completó con un estudio mineralógico mediante la técnica de DRX sobre una selección de los fragmentos cerámicos pertenecientes a distintos periodos y clusters. Estos análisis se realizaron sobre muestras de pasta en polvo extraídas de los fragmentos. La estimación de los porcentajes de cada una de las fases presentes se realizó usando el método descrito en la literatura (Bradley & Grim 1961; Schultz 1964; Bizcaye 1965; Martín Pozas 1968). Las concentraciones semicuantitativas de las distintas fases presentes en las pastas analizadas se muestran en la **tabla 4.6**. Hay muchos factores que pueden crear incertidumbre en el cálculo de la proporción en la que se encuentra cada una de las fases a partir de los datos de difracción. A pesar de estas dificultades, la estimación se ha utilizado como un medio de caracterización y comparación entre las diferentes pastas cerámicas analizadas. Las fases presentes en las pastas no dependen solo de la composición de las materias primas usada en su fabricación, sino también de las condiciones de cocción a las que han sido sometidas. Durante la cocción de una cerámica, en la misma tiene lugar una serie de cambios químicos y estructurales que se van produciendo de forma gradual a medida que va aumentando la temperatura del horno. Las nuevas fases formadas nuclean y crecen en las fases preexistentes en la arcilla, coexistiendo durante este proceso las nuevas fases con las originales. En consecuencia, a partir de un estudio mineralógico se puede estimar la temperatura alcanzada durante el proceso. Dato que puede permitir deducir algunas características tecnológicas del proceso alfarero (Compañía Prieto 2013).

Las transformaciones mineralógicas que tienen lugar con la temperatura dependen, como se ha indicado, de la composición química de las arcillas utilizadas (Riccardi et al. 1999; Trindade et al. 2010). De este modo, el comportamiento de las arcillas calcáreas y no calcáreas es muy diferente.

El difractograma de la pasta cerámica del fragmento 218 (siglo XIII, grupo 1 - **tabla 4.2**) no muestra la presencia de gehlenita ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) ni de piroxenos (diopsido  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  o augita  $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ ). El diopsido y la augita tienen estructuras



crystalinas muy parecidas y parámetros de celda muy próximos que cambian solo ligeramente en base a las sustituciones iónicas (Lahlil et al. 2009). Estos resultados coinciden con el bajo contenido en CaO identificado en la muestra 218 mediante PIXE (5%). Estos datos sugieren la posible utilización de materia prima rica en minerales como el caolín ( $\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{SiO}_{10})$ ) en la fabricación de las pastas cerámicas del grupo 1. Son pastas cerámicas que habrían sido cocidas a una temperatura suficiente para transformar el caolín en un material amorfo (no detectable por DRX), pero no lo suficientemente alta para dar lugar a la formación de nuevas fases como por ejemplo la mullita que requiere temperaturas muy altas, a partir de 1100 °C (Matín-Márquez et al. 2009). Durante la cocción de arcillas no calcáreas, se producen la desaparición de fases, pero no suelen aparecer nuevas fases hasta que no se alcanzan temperaturas muy altas, como se ha indicado para el caso de la mullita. En este tipo de arcillas los cambios principales aparecen en la cantidad de materia no difractante presente, y en el grado de sinterización de la matriz arcillosa, no resultando fácil en general la estimación de la temperatura de cocción (Compañía Prieto 2013).

Existen numerosos trabajos dedicados a la estimación de las temperaturas de cocción de cerámicas calcáreas, indicando la evolución de las fases que aparecen y desaparecen mediante difracción de rayos X (Rodríguez & Marín n.d.; Riccardi et al. 1999; Trindade et al. 2009; Trindade et al. 2010). En general, puede estimarse la temperatura de cocción a partir de los siguientes puntos:

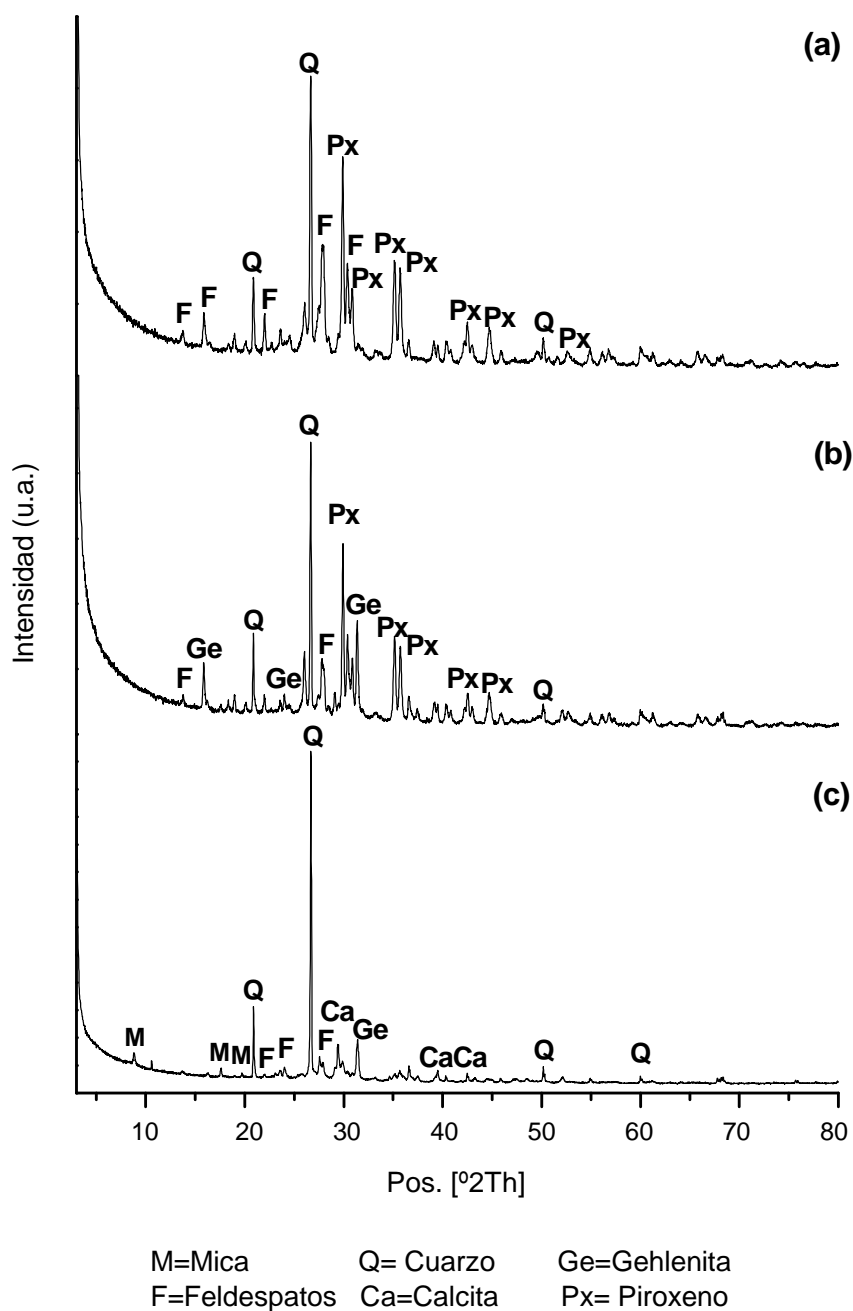
- La mayoría de los minerales de la arcilla desaparece entre los 600-800 °C.
- La descomposición de la calcita comienza a unos 700 °C aunque no es completa hasta al menos 800-900 °C.
- A partir de la descomposición de la calcita aparecen las plagioclasas (feldespato Ca) y los piroxenos, si no estaban presentes en la materia prima original.
- Las plagioclasas aparecen a menor temperatura que los piroxenos. La mayor presencia de piroxenos indica mayor temperatura.
- La gehlenita aparece a temperaturas en torno a 800 °C, y suele comenzar a descomponerse a partir de los 900 - 1000 °C.

En la pasta de los fragmentos cerámicos 638 (siglo XIII, grupo 2) y 110 (siglo XII, grupo 3) la gehlenita no aparece o está presente en muy baja proporción (**figura 4.3.a**). En estas cerámicas, aunque la concentración de CaO estimada por PIXE fue de 13% y 18% respectivamente, la calcita está presente en muy baja proporción, a diferencia de lo que ocurre con los piroxenos y feldespatos (anortita  $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$ ) que aparecen en proporciones relativamente elevadas (30% y 20%, y 45% y 30% respectivamente). La presencia de estas fases sugiere que la cerámica fue cocida a altas temperaturas, entre 900 - 1000 °C.

Muestra	Siglo	Cluster	Mica	Calcita*	Cuarzo	Feldespato	Piroxeno	Gehlenita	Óxido Fe
218	XIII	1	-	0.41	55	25	-	-	8
638	XIII	2	-	1.31	40	20	30	5	<5
1898	XI	3	-	0.5	20	20	35	25	<5
110	XII	3	-	0.94	20	30	45	-	5
382	XII	3	-	1.75	40	10	5	30	8
101	XIV	3	10	8.44	40	10	-	20	<5
1050	XI	4	-	6.36	25	20	30	30	<5
1876	XI	4	-	7.18	25	18	30	20	<5

**Tabla 4.6.** Estimación semicuantitativa (%) de las fases presentes en los cuerpos cerámicos identificadas mediante DRX.

\* El porcentaje de calcita fue determinado a partir de las gráficas de ATD - TG. Esta técnica permite alcanzar una mayor sensibilidad en la medida de la calcita.



**Figura 4.3.** Difractograma de la pasta cerámica del fragmento 110 del siglo XII (a), del fragmento 1898 del siglo XI (b) y del fragmento 101 del siglo XIV (c)

En las cerámicas ricas en CaO, la formación de diópsidos (piroxeno), una de las fases más abundantes después de cristalizaciones a alta temperatura, ha sido señalado por

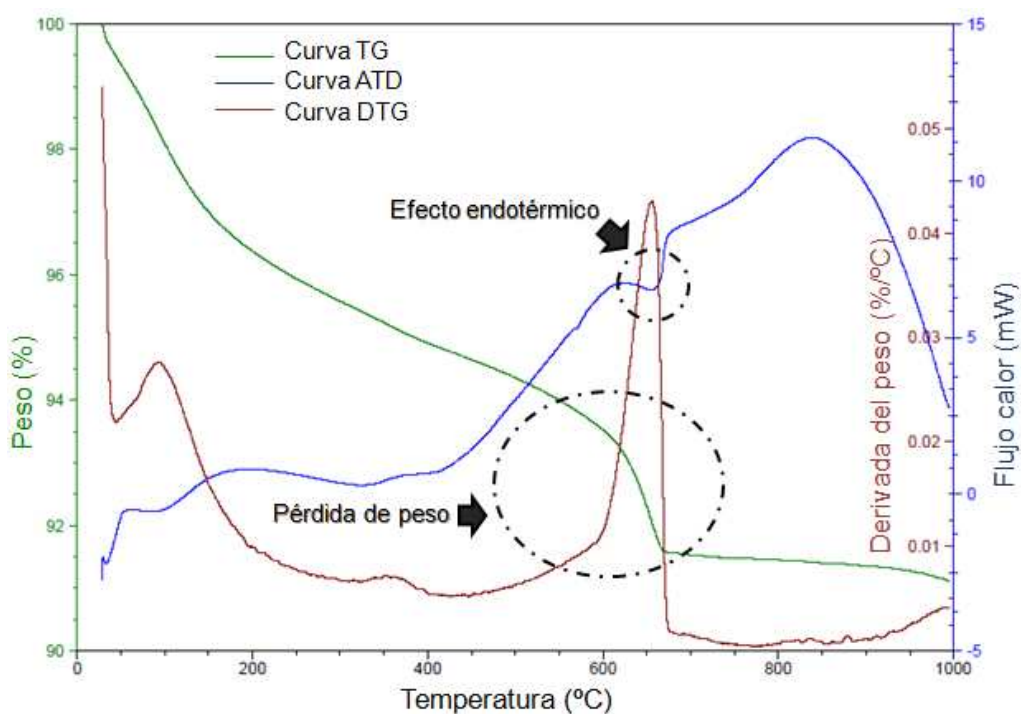
varios autores (Echallier & Mery 1992; Buxeda i Garrigós 1999; Cultrone et al. 2001; Lahlil et al. 2009).

El cuerpo cerámico del fragmento 1898 (siglo XI, grupo 3) tiene una composición mineralógica muy parecida a la del fragmento 110 (siglo XII, grupo 3), con la diferencia de que en la cerámica 1898 se identifica la presencia de gehlenita (25%) (**figura 4.3.b**).

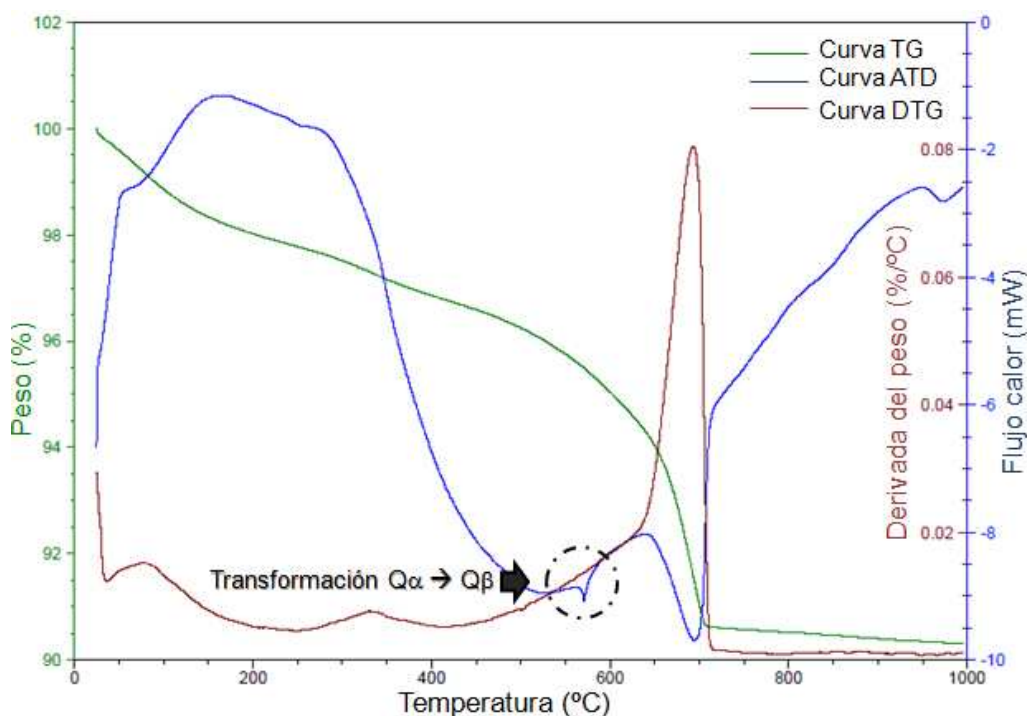
La muestra de pasta cerámica 101 (siglo XIV, grupo 3) contiene un 8,44% de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y un elevado contenido en gehlenita (20%). La presencia de gehlenita y calcita indica que el cuerpo cerámico fue calentado a temperaturas aproximadas de 800 °C (**figura 4.3.c**). En las cerámicas ricas en CaO, los silicatos cálcicos como la gehlenita comienzan a formarse entre 700 - 800 °C cuando comienza a descomponerse la calcita (Echallier & Mery 1992). La cristalización de la gehlenita es el resultado de la reacción entre la calcita y los silicatos presentes originalmente en la pasta (Peters & Iberg 1978). La presencia de mica (muscovita  $(\text{K,Na})\text{Al}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) en esta misma muestra confirma que la cerámica fue cocida a aproximadamente 800 °C. Esta muestra tiene un alto contenido en CaO (20%) y en base a su composición química queda incluida en grupo 3. Asimismo, en ella destaca el bajo contenido en  $\text{SiO}_2$  estimado por PIXE (47%), uno de los más bajos de todas las pastas cerámicas analizadas en este trabajo. Perteneciente a este mismo grupo está el fragmento 382 del siglo XII. La pasta cerámica de este fragmento contiene baja proporción de calcita (1,75%) y alta de gehlenita (30%) con piroxeno también presente. En este fragmento de cerámica, la temperatura de cocción fue responsable de la transformación total de la calcita en gehlenita por reacción con los silicatos, pero no lo suficientemente alta para producir una alta proporción de piroxeno (5%). La presencia de estas fases sugiere por tanto una temperatura de cocción aproximada entre 800 y 900 °C.

El mayor contenido en piroxeno (30%) en las pastas cerámicas de los fragmentos 1050 y 1876 (siglo XI, grupo 4), junto con la presencia de gehlenita, sugiere una temperatura de cocción ligeramente superior a la del fragmento 382 del siglo XII, en torno a 900 °C. La presencia de calcita identificada en estas muestras puede asociarse a la contaminación producida durante el periodo de enterramiento de las cerámicas.

Mediante ATD-TG, los carbonatos presentes en los cuerpos cerámicos se detectaron a partir del efecto endotérmico y pérdida de masa experimentada por la muestra entre 550 - 700 °C (**figura 4.5**). Esta pérdida de masa ( $\text{CO}_2$ ) se usó para determinar el contenido en calcita en las pastas cerámicas analizadas (**tabla 4.6**). Los patrones de DRX de las pastas cerámicas con un alto contenido en calcita mostraron un incremento en el contenido en gehlenita y una disminución de cuarzo después de ser calentadas hasta 1000 °C en el equipo de ATD-TG.



**Figura 4.5.** Análisis ATD - TG de la pasta cerámica del fragmento 328 del siglo XII. Interpretación en la gráfica del efecto endotérmico y de la pérdida de peso.



**Figura 4.6.** Análisis ATD - TG de la pasta cerámica del fragmento 101 del siglo XIV. Interpretación en la gráfica del efecto endotérmico y de la transformación  $Q\alpha \rightarrow Q\beta$ .

La calcita desaparece después de este calentamiento. A 575 °C aparece un efecto endotérmico que es especialmente evidente en las muestras 101, 218, 382 y 638 (**figura 4.6**). Este efecto se atribuye a la transformación del  $\alpha$ -cuarzo a  $\beta$ -cuarzo. Estos datos concuerdan con el alto contenido en cuarzo detectado en estas muestras mediante DRX (**tabla 4.6**).

#### 4.4.2. Vidriados

Para este estudio, los fragmentos fueron seleccionados en función de las características de sus vidriados, y en particular, teniendo en cuenta su color y estado de conservación. El análisis por PIXE se realizó sobre 17 de los fragmentos cerámicos del Real Alcázar de Sevilla, incluyendo las piezas 1117 del siglo XI y 123 del siglo XIV identificadas como cerámicas decoradas con lustre.

##### 4.4.2.1. Análisis PIXE

La composición química del vidriado de los 15 fragmentos cerámicos analizados por PIXE se muestra en la **tabla 4.7**. El Pb y los metales alcalinos disminuyen la temperatura de fusión del cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) ayudando a la formación del vidriado (Polvorinos Del Rio & Castaing 2010). El análisis PIXE revela un contenido variable de PbO entre 30 y 50 % para la mayoría de los vidriados estudiados.

Los resultados no muestran una relación clara entre el contenido en plomo y la datación y/o color de los vidriados. Sin embargo, la menor dispersión en los valores de PbO se observaron en las cerámicas del siglo XIII.

Las sustancias utilizadas para dar opacidad al vidrio se emplean recurrentemente en la decoración de las cerámicas para la obtención de vidriados de color (Polvorinos Del Rio & Castaing 2010). El  $\text{SnO}_2$  no se identificó en todos los vidriados analizados, lo que pone de manifiesto el uso de diferentes técnicas de producción de vidriado. En varios vidriados de diferentes colores se ha identificado Sn en una proporción suficientemente elevada para dar opacidad al vidrio por la presencia de  $\text{SnO}_2$  (casiterita) (**tabla 4.7**). En las zonas de color blanco, la alta cantidad de  $\text{SnO}_2$  detectada explica este color por opacidad del vidrio.

El color en los vidriados se debe generalmente a la presencia de determinados iones en la matriz del vidrio. En algunos casos, el color está asociado a pigmentos que deben permanecer estables bajo las condiciones de cocción. El Cu está asociado al color verde y su presencia se detectó en todos los vidriados analizados (**tabla 4.7**), aunque su contenido es significativamente mayor en los vidriados de color verde (entre 1 - 3%).

Muestra	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	CuO	SnO <sub>2</sub> - K	SnO <sub>2</sub> - L	PbO - L	PbO - M
<i>Siglo XI</i>																
1050 negro	-	1,49	9,98	32,50	0,48	-	2,85	33,95	4,49	8,10	-	0,29	-	-	1,82	2,54
1050 blanco	0,31	1,14	5,01	53,70	1,95	0,08	1,35	5,60	0,10	2,84	-	0,46	16,60	17,26	7,84	5,71
1876 verde	-	0,37	1,21	16,83	12,56	1,46	0,27	10,19	0,07	0,98	-	2,84	3,68	5,61	49,06	45,81
1876 negro	-	0,53	2,28	22,26	6,34	0,93	0,27	5,16	5,88	1,15	-	3,78	4,18	6,68	46,04	41,61
633 negro	0,51	0,78	6,07	34,20	-	-	1,61	3,69	7,62	2,46	-	0,23	-	-	39,98	39,74
633 melado	0,38	1,89	4,75	37,20	-	-	1,58	5,19	0,10	2,81	-	0,26	-	-	44,24	39,12
<i>Siglo XII</i>																
382 verde	-	0,27	6,76	56,35	0,80	0,16	1,92	3,88	0,04	0,97	-	1,15	2,74	5,59	24,35	18,95
382 blanco	-	0,48	9,28	54,61	1,44	-	2,59	7,77	-	3,37	-	0,40	4,55	7,01	14,20	4,29
382 marrón	-	1,08	4,19	14,37	13,18	1,23	0,68	20,84	0,10	1,59	-	0,18	5,34	1,45	35,94	32,82
382 melado	0,72	0,73	5,97	34,47	-	-	2,42	4,52	0,08	2,39	-	0,15	-	0,00	46,96	41,67
110 verde	-	0,50	5,49	41,98	0,30	-	2,29	4,53	0,04	1,76	-	2,78	-	0,00	39,14	31,60
10812 verde	-	0,24	3,56	52,99	1,28	-	1,20	3,14	-	1,21	-	2,39	5,59	8,70	26,67	28,96
328 amarillo	0,39	0,56	2,71	35,29	0,39	-	2,17	4,67	-	3,39	-	0,06	-	-	47,60	44,28
578 verde	-	0,32	4,92	46,12	0,34	-	1,11	9,48	-	1,30	-	1,38	-	-	33,61	29,24
578 melado	0,31	0,76	6,57	46,19	-	-	1,76	4,59	0,07	2,30	-	0,20	-	-	35,96	37,37

**Tabla 4.7.** Composición PIXE de los vidriados de los diferentes fragmentos cerámicos analizados. Concentración en óxidos (% masa). Los picos de rayos X de alta energía dan información sobre la concentración atómica en la profundidad del vidriado (Sn-K y Pb-L), mientras que los de baja energía aportan información sobre la concentración en las capas más superficiales (Sn-L y Pb-M).

Muestra	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	CuO	SnO <sub>2</sub> - K	SnO <sub>2</sub> - L	PbO - L	PbO - M
<i>Siglo III</i>																
638																
iridiscente	-	-	2,26	11,87	13,89	1,66	0,43	11,50	-	1,74	-	1,28	-	0,86	53,56	47,32
218 melado	0,62	0,74	3,96	37,78	-	-	0,52	2,69	0,07	2,93	-	0,10	-	-	49,26	50,37
141 melado	0,33	0,65	4,95	36,72	-	-	1,04	5,58	0,13	3,10	-	0,42	-	-	45,86	40,25
94 verde	0,52	0,65	2,39	39,29	-	-	2,13	4,04	0,04	1,13	-	1,63	-	-	47,04	43,81
94 iridiscente	0,33	0,21	1,90	8,92	14,91	1,47	0,23	13,00	-	1,21	-	1,05	-	-	55,39	50,84
<i>Siglo XIV</i>																
27 azul	0,41	0,29	1,54	33,44	1,33	0,43	1,35	3,54	-	0,72	0,07	0,10	10,68	15,01	45,56	38,58
27 marrón	0,24	1,49	7,86	23,97	8,39	0,65	1,93	24,25	0,09	2,53	-	0,05	1,51	-	26,31	19,27
27 blanco	0,45	0,43	1,48	35,02	1,00	0,32	1,53	4,43	-	0,52	-	0,08	9,94	12,58	44,32	36,13
10814 azul	5,38	3,67	1,71	59,37	0,43	0,45	1,62	9,23	0,06	0,65	0,09	0,16	-	0,99	15,75	16,95
<i>Siglo XV</i>																
140 azul	0,35	0,24	3,12	45,47	-	-	7,00	1,90	-	3,77	1,64	0,18	3,54	3,63	31,83	26,13
140 blanco	-	0,27	6,23	59,77	1,05	0,18	3,32	2,88	-	0,34	-	0,06	4,12	5,82	21,25	12,26

**Tabla 4.7 (continuación).** Composición PIXE de los vidriados de los diferentes fragmentos cerámicos analizados.

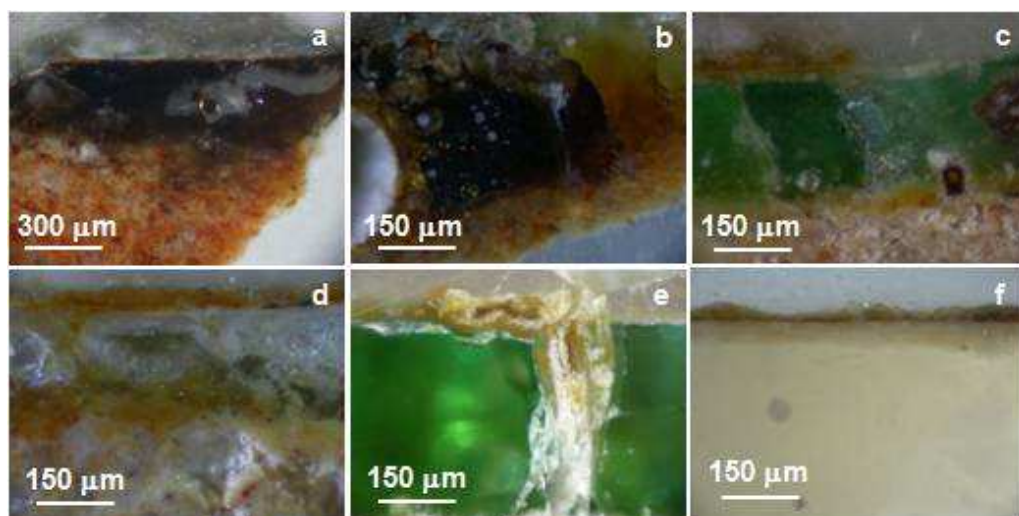


Muestra	Descripción	SiO <sub>2</sub>	PbO	SnO <sub>2</sub>	CuO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag (S/N)
1117 (Siglo XI)	Lustre marrón oscuro	62,06	10,36	12,94	2,31	2,7	1,42	1,66	S
	Lustre marrón claro	65,83	8,2	11,16	1,5	2,78	1,19	2,14	S
	Vidriado blanco	60,44	8,51	12,2	0,04	3,07	1,22	4,98	N
123 (Siglo XIV)	Lustre marrón	38,27	45,39	7,54	0,4	1,6	0,29	2,00	S
	Vidriado blanco	36,74	43,28	8,18	0,04	3,02	0,34	2,27	N

**Tabla 4.8.** Valores PIXE de la concentración de elementos mayoritarios presentes en los fragmentos con decoración lustre. También se indica si se identificó o no la presencia de Ag en los mismos.

Sin embargo, hay que señalar la presencia de concentraciones inusualmente elevadas de este elemento en vidriados que no son de color verde como en el caso del lustre marrón del fragmento 1117 (**tabla 4.8**), del vidriado de color negro del fragmento 1876 (siglo XI), así como del color iridiscente o metálico del vidriado de los fragmentos 638 y 94 (siglo XIII). La detección de Cu en vidriados que no son de color verde sugiere la existencia de un lustre, o bien, de un vidriado verde degradado. Observaciones bajo microscopio óptico de las secciones transversales los vidriados reveló la presencia de una capa de alteración en algunas de las cerámicas analizadas.

Esta alteración afecta principalmente a los vidriados de color verde, sobre los que se forma una capa de alteración caracterizada por su brillo metálico (amarillo dorado y/o azul plateado) (**figuras 4.7.c-e**). La presencia de esta capa de alteración produce la modificación del color verde original.



**Figura 4.7.** Sección transversal de alguno de los vidriados cerámicos observados bajo microscopio óptico, (a) 1876 negro del siglo XI, (b) 1898 negro del siglo XI, (c) 10812 verde degradado del siglo XII, (d) 94 verde degradado (apariencia iridiscente) del siglo XIII, (e) 638 verde degradado (apariencia iridiscente) del siglo XIII, (f) 10814 blanco del siglo XIV.

El Co por su parte está asociado a los vidriados de color azul, detectándose en todos los fragmentos cerámicos decorados con vidrio de esta tonalidad. El Mn y el Fe son elementos asociados al color negro. Los resultados muestran claramente un alto contenido en Mn en los vidriados de color negro analizados (**tabla 4.7**). El porcentaje de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en los vidriados varía entre 0,29 y 8,1 %. Este elemento también está asociado con el marrón, el melado y el amarillo. Aunque habitualmente el hierro no es un elemento relacionado con estos colores, se han identificado concentraciones entre 2,84 y 3,77 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en algunos de los vidriados azules y blancos. Este hecho se

atribuye a la contaminación superficial que haya podido quedar depositada sobre la cerámica durante su enterramiento, o bien que proceda de la propia pasta. En este último caso, la capa de vidrio con PbO en su composición debe ser lo suficientemente fina para que el haz de protones pueda penetrar y alcanzar el cuerpo de la cerámica, y que después los rayos X puedan llegar hasta el detector. De acuerdo con esto, el menor contenido en PbO fue detectado en las muestras 328 blanco y 140 azul. El alto contenido en P y Ca observado en algunos vidriados puede ser indicativo de la presencia de fosfatos de Ca y P relacionados con la alteración del vidriado, tal y como parecen indicar los resultados de SEM-EDX, DRX y FTIR que se expondrán más adelante.

#### 4.4.2.2. Estudio por SEM-EDX

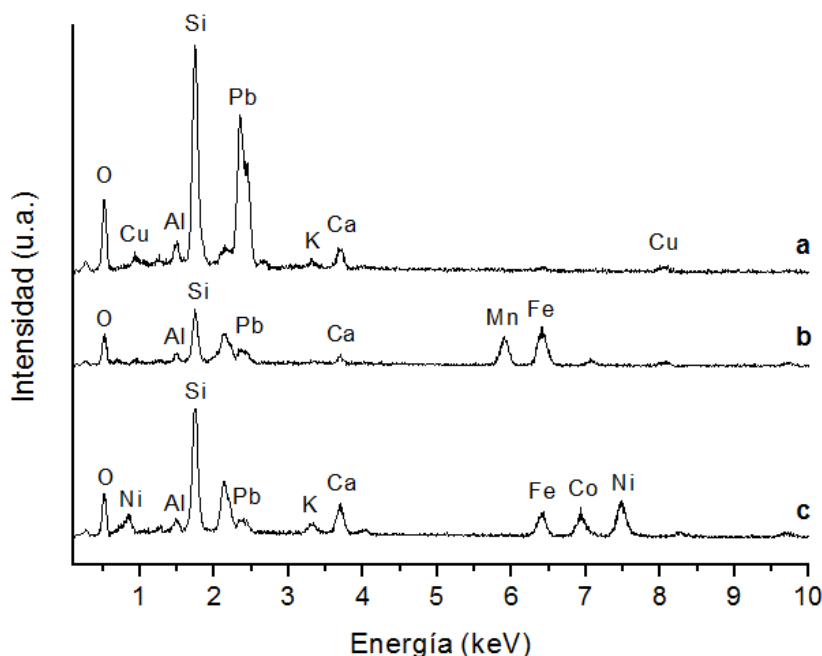
Para completar el estudio de los vidriados, secciones transversales de vidriados de todos los colores observados se examinaron bajo SEM-EDX.

Los resultados obtenidos para los diferentes colores concuerdan cualitativamente con los obtenidos por PIXE (**tabla 4.7**). En todas las muestras analizadas, los vidriados aparecen formados por Si y Pb principalmente, junto con pequeñas cantidades de Ca, Al y en algunos casos también Na. Los otros elementos observados dependían principalmente del color del vidrio, y su distribución no era siempre homogénea.

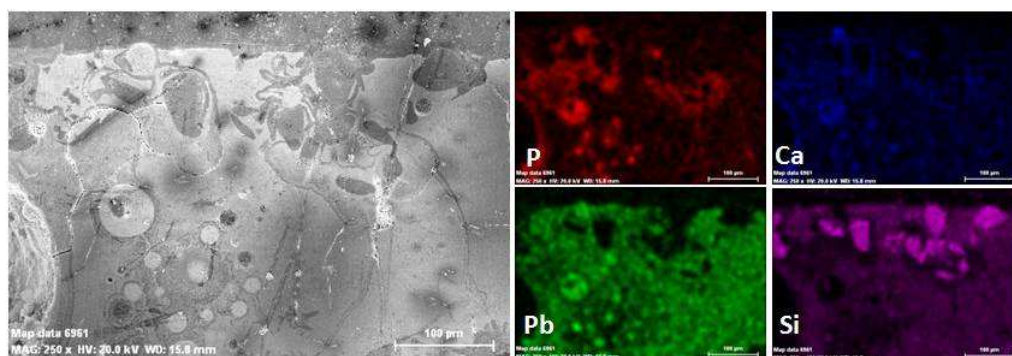
Los resultados vuelven a mostrar al Cu asociado a las decoraciones de color verde (**figura 4.8.a**). Este color verde es el color observado con mayor frecuencia en las cerámicas estudiadas en este trabajo de investigación. Este color aparece decorando cerámicas pertenecientes a todos los siglos a excepción del siglo XV en las técnicas *verde-manganeso*, *cuerda seca*, vidriado verde monocromático, y en el verde sobre blanco. El Mn se muestra como el elemento responsable del vidriado de color negro, que aparece, entre otros, en los fragmentos decorados con la técnica de *verde-manganeso*, como por ejemplo, los fragmentos 1876 y 1898 del siglo XI (**figura 4.8.b**).

La muestra 1876 se caracteriza por corresponder a un vidriado heterogéneo donde se observan diferentes tonos de negro (**figura 4.7.a**) correspondientes a una distribución irregular del Mn. En las zonas más blanquecinas de este vidriado negro (**figura 4.7.a**) la técnica de SEM-EDX reveló la presencia de partículas con un alto contenido en Pb, y otras constituidas esencialmente por Si. Este mismo fenómeno se observa también en la muestra de vidriado negro del fragmento 1898. El color negro de la muestra de vidriado analizada solo se observa en la zona central de la sección transversal, junto con la presencia de esferas blanquecinas dispersadas por toda la capa de vidrio (**figura 4.7.b**). El estudio por SEM-EDX de la distribución de elementos químicos en esta misma sección reveló la presencia de granos de Si acumulados en la superficie, así

como un alto contenido en P, Pb y Ca en las esferas blancas observadas por microscopia óptica, y en las zonas próximas a los bordes de grano (**figura 4.9**), mientras que el Fe y el Mn aparecen en mayor proporción en las zonas donde el color negro es más intenso. Esta microestructura puede ser reflejo de un proceso de manufacturación del vidriado pobre o poco depurado.

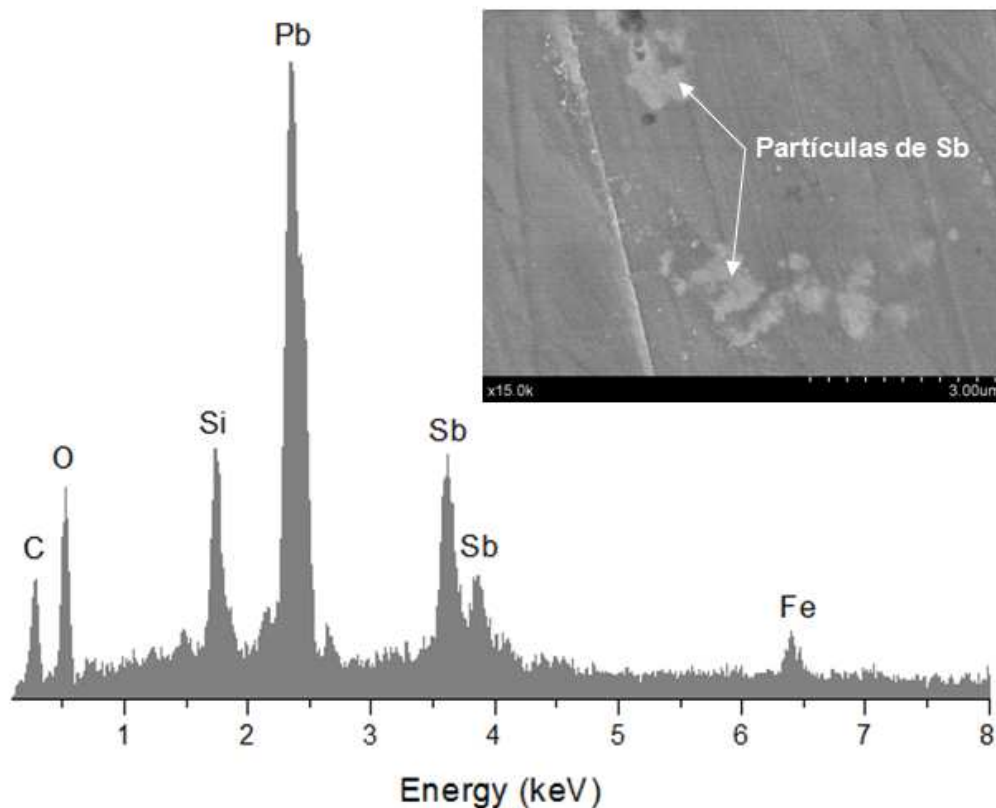


**Figura 4.8.** Espectro EDX de los principales colores analizados en las cerámicas decoradas: (a) vidriado verde de la cerámica 157 del siglo XIII, (b) vidriado negro del fragmento 1898 del siglo XI y (c) vidriado azul del fragmento 140 del siglo XV.



**Figura 4.9.** Mapa SEM-EDX de distribución de elementos principales en la capa de vidrio de la muestra 1898 del siglo XI. Los granos ricos en Si aparecen cerca de la superficie, mientras que el P y el Ca se acumulan principalmente en las esferas junto con Pb.

Diseños en color azul aparecen solo en fragmentos cerámicos a partir del siglo XIV (técnica azul sobre blanco). En este caso, el Co vuelve a aparecer como responsable de los vidriados de color azul. Junto con el Co, en la capa de color azul, aparece también Ni de forma significativa (**figura 4.8.c**). Ni no es responsable de este color, sin embargo puede ser habitual encontrar este elemento en minas de cobalto. En la sección transversal de la muestra 328 del siglo XII se revela el uso de un vidrio amarillo para la decoración de esta cerámica. Este fragmento cerámico es el único decorado con este color. Los análisis puntuales EDX llevados a cabo en pequeños granos usando muchos aumentos, revelan la presencia de Sb en los mismos (**figura 4.10**). El uso de Sb (antimoniato de plomo) en la cerámica islámica de color amarillo ya ha sido descrito por otros autores (Molera et al. 2001).

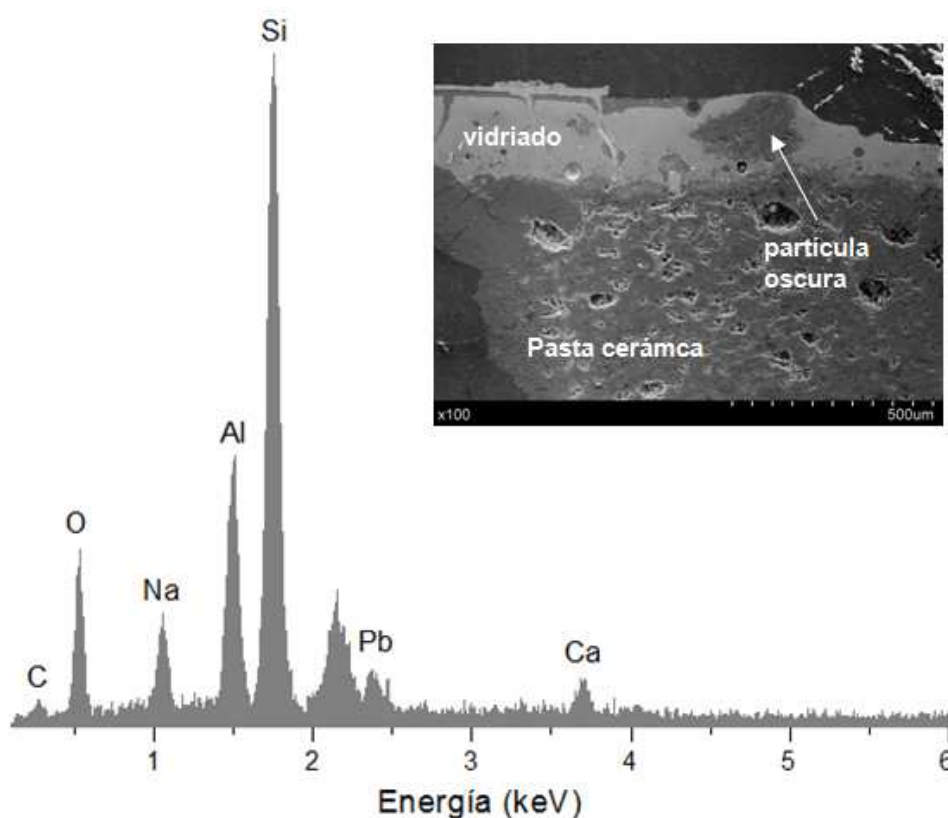


**Figura 4.10.** Imagen SEM y espectro EDX de partículas ricas en Sb del vidriado amarillo de la muestra 328 del siglo XII.

El uso del antimoniato de plomo como pigmento para obtener vidriados amarillo era una práctica habitual en el Renacimiento italiano (Duran et al. 2011). Los fragmentos de cerámica de los siglos XIV y XV están decorados principalmente con vidriado blanco (fragmentos 27, 123, 10814 y 140). Este color se caracteriza por la presencia de Sn en su composición. Sin embargo, este elemento también se ha identificado como parte de la composición de otros vidriados de diferente color. Son los fragmentos

cerámicos 1117, 1876 y 1898 del siglo XI, 10812 del siglo XII y 94 del siglo XIII. La tecnología del Sn para lograr la opacidad del vidriado empieza a usarse en Sevilla a partir del siglo XI.

En la muestra de vidriado verde 10812 del siglo XII, el análisis por SEM-EDX permitió identificar la presencia de una partícula oscura en la parte más superficial del vidriado compuesta por un alto contenido en Si y una pequeña proporción de Al y Na. La presencia de Na, junto con Si y Al, hace pensar en restos de fundente (posiblemente algún feldespato sódico) empleado en la fabricación del vidriado (**figura 4.11**). La presencia de estos restos de material no fundido es bastante común en las cerámicas antiguas (Gianoncelli et al. 2008).



**Figura 4.11.** Imagen SEM y espectro EDX de un posible residuo de fundente (partícula oscura) en el vidriado verde 10812 del siglo XII.

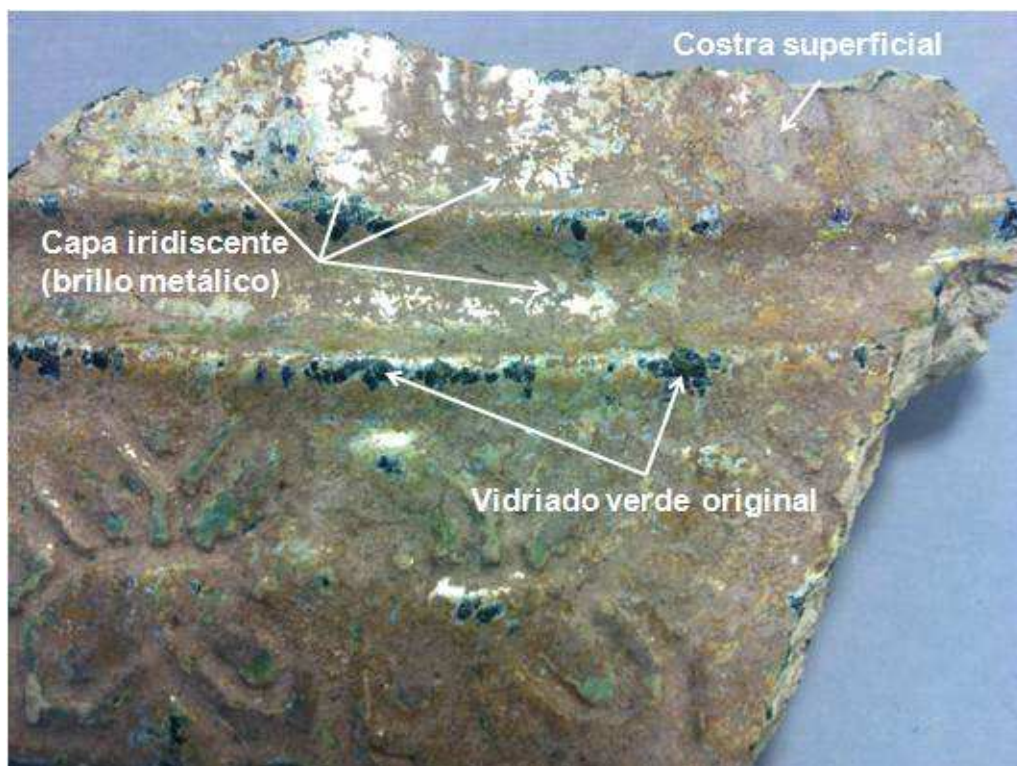
El estudio morfológico por SEM ha revelado un incremento progresivo en la homogeneidad de los vidriados a lo largo de los siglos. Las cerámicas con los vidriados más espesos y homogéneos son los correspondientes a los siglos XIV y XV. En el caso de los vidriados más antiguos, sus características morfológicas se observaron muy variables, reflejando la dificultad en la interpretación de los análisis



PIXE para los mismos. Un ejemplo puede ser la presencia de Sn, que no siempre se ha detectado por PIXE. En el fragmento de cerámica 94 del siglo XII no se identifica Sn por PIXE, sin embargo, su presencia sí es confirmada por SEM-EDX. Este hecho puede deberse a que el volumen de la zona alterada sin Sn es mayor al volumen de la zona de emisión de rayos X producido en el PIXE (Bouquillon et al. 2007), y/o a la presencia de Sn en la parte más interna del vidriado como ocurre en la cerámica mayólica (Padeletti et al. 2006), lo que impide que sea detectado por esta técnica de análisis.

#### 4.4.3. Degradación de los vidriados

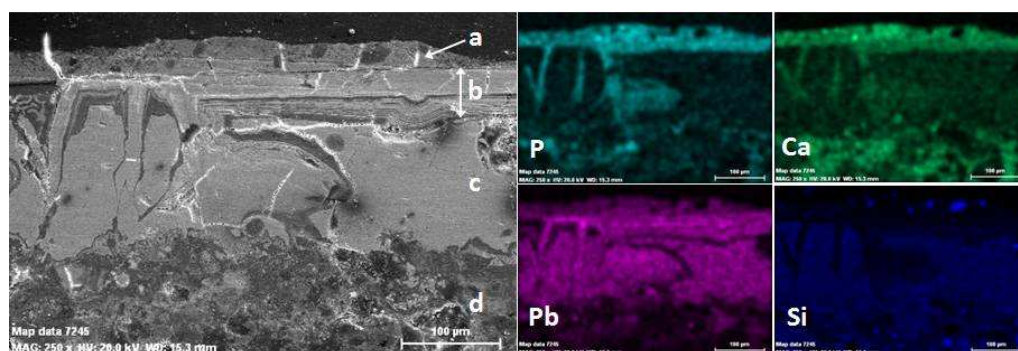
La observación a simple vista de los fragmentos cerámicos incluidos en este estudio, puso de manifiesto la degradación del esmalte en alguno de ellos. Los vidrios alterados se caracterizan por la presencia de una capa externa muy fina que le aporta un color iridiscente (similar a un brillo metálico), correspondiente a las transformaciones químicas del vidrio en contacto con el suelo del Real Alcázar de Sevilla (**figura 4.12**).



**Figura 4.12.** Aspecto del vidriado del fragmento cerámicos 638 del siglo XIII. Se observa en detalle su alteración: vidriado verde original, capa de alteración iridiscente que aporta un aspecto dorado a la cerámica y costra superficial.

La degradación de vidriados cerámicos se ha observado en otros fragmentos cerámicos enterrados durante largos periodos de tiempo (Bouquillon et al. 2007). Inicialmente, la apariencia dorada/plateada de la capa de alteración puede producir confusión en el observador acerca del verdadero color del vidriado. Los vidriados de color verde son los que aparecen más alterados, no obstante, esta degradación también se observa en vidriados negros, amarillos y blancos, datados todos ellos entre los siglos XI y XIV. Visualmente se observa una capa de alteración en los fragmentos 1879 y 1898 del siglo XI, 328, 382, 578 y 10812 del siglo XII, 94, 157, 339 y 638 del siglo XIII, y 27 y 10814 del siglo XIV. Microfotografías tomadas con el microscopio óptico sobre secciones transversales de las cerámicas, muestran una capa relativamente gruesa de vidriado cubierta por una capa muy delgada de un color amarillento correspondiente a la pátina iridiscente (**figura 4.7. c-f**).

Estas mismas secciones transversales observadas bajo SEM mostraron la capa iridiscente formada por una sucesión de láminas delgadas colocadas paralelamente a la superficie, estructura típica de una capa lixiviada. Estas capas iridiscentes de alteración, ocasionalmente mostraron morfologías más complejas tales como capas con estructuras semiesféricas, bandas en zigzag, etc. Los mapas de distribución de elementos obtenidos mediante EDX revelaron capas con alto contenido en Pb, Ca y P, alternadas con otras ricas en Si junto con Al y Pb en baja proporción (**figuras 4.13 y 4.14**). El Ca y el P se consideran elementos exógenos procedentes del medio en el que se enterraron las cerámicas. Así, la presencia en la superficie alterada parece ser el resultado de un reordenamiento local de elementos en el esmalte. La capa iridiscente se produce por la liberación de elementos alcalinos y parte del plomo de la matriz del vidriado (Bouquillon et al. 2007), lo que desencadena la precipitación de fases secundarias y la modificación de su estructura.

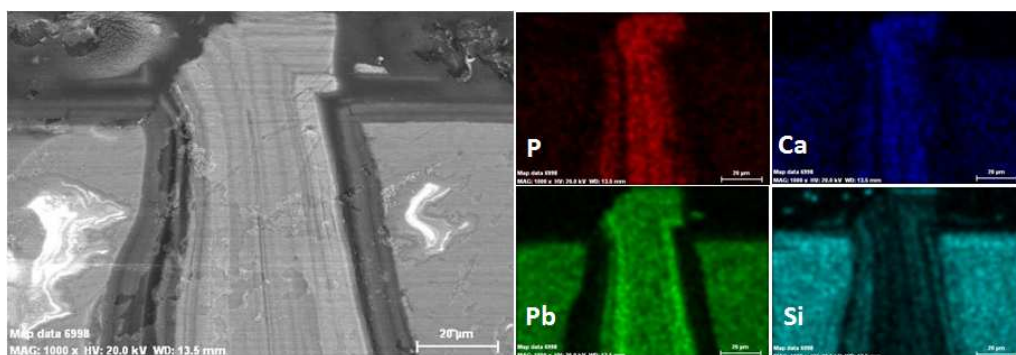


**Figura 4.13.** Imagen SEM y mapa químico de la sección transversal de la muestra de vidriado 94 del siglo XIII. La distribución de los principales elementos se muestra para la costra superficial (a), la capa iridiscente o de alteración del vidriado (b), el vidriado original (c) y el cuerpo cerámico (d). Se observan la formación de grietas en la matriz del vidriado debido a su propia alteración.



Un efecto similar se ha descrito en vidrios que presentaban reflejos iridiscentes. En ellos se observaron depósitos de calcita, fosfato cálcico y minerales ricos en manganeso en las capas más externas (costra) cuya procedencia es claramente externa (Cox & Ford 1993).

La pérdida de los elementos del vidriado y la posterior modificación de su estructura y su volumen inducen a la formación de grietas en la superficie del mismo (**figura 4.13 y 4.14**). Estas grietas aumentan el transporte de fluidos y ayuda a desarrollar el proceso de alteración (Lombardo et al. 2013). Este alto grado de alteración está asociado a la presencia de carbonatos y fosfatos de Pb junto con zonas con una alta concentración en Si. El silicio parece permanecer en su posición original, mientras que el plomo migra hacia la superficie donde reacciona con el P y el C. Este comportamiento del Si ha sido descrito previamente por varios autores (Cox & Ford 1993; Silvestri et al. 2005; Doménech-Carbó et al. 2006).



**Figura 4.14.** Mapa de análisis químico SEM-EDX de la muestra de vidriado 638 del siglo XIII. Se observa en detalle la morfología y distribución de elementos en la capa iridiscente y su penetración en el interior del vidriado.

Los resultados obtenidos por SEM-EDX coinciden con los derivados de la técnica PIXE, donde se identificaron altas cantidades de P en las muestras con una apariencia parcial iridiscente en la superficie del vidriado (**tabla 4.7**).

En ocasiones, costras constituidas por una mezcla de elementos lixiviados desde el vidriado y el medio de enterramiento se forma sobre las zonas del vidriado fuertemente alterado. Este fenómeno se observa en los fragmentos cerámicos 94 y 638 del siglo XIII (**figuras 4.13 y 4.14**). Estas costras se caracterizan por la presencia de Ca, P, pequeñas cantidades de Pb y varios granos ricos en Si relacionados con el cuarzo presente en el suelo.

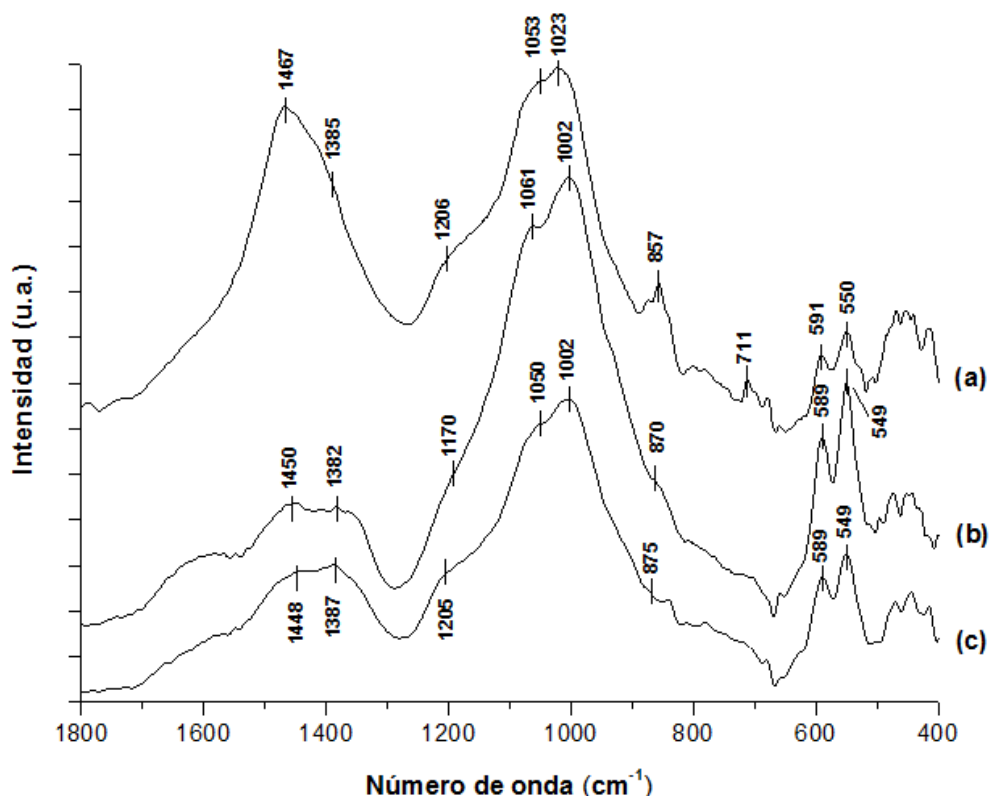
Para el estudio por FTIR se analizaron de forma independiente, mediante separación manual con bisturí, las distintas capas que conforman el vidriado de los fragmentos

cerámicos. En los vidriados donde se observó este efecto de degradación se analizó por un lado la capa de vidriado propiamente dicho, o vidriado sin atacar, y por otro la pátina superficial con brillo metálico. Asimismo, en los casos donde aún se mantenía, se analizó también la costra más externa formada sobre la capa iridiscente de alteración (**figura 4.12**). El análisis de esta costra se considera importante ya que puede que tenga un papel significativo en el mecanismo de degradación observado.

La observación de las bandas asignadas a los modos de vibración del ión  $\text{CO}_3^{2-}$  en las muestras correspondientes a la costra superficial y a la pátina de color metálico, indica la presencia de compuestos carbonatados en estas capas relacionadas con la degradación del vidriado. La banda en la región  $1576 - 1370 \text{ cm}^{-1}$  del espectro está asociada a la vibración principal del grupo carbonato correspondiente al modo de tensión asimétrica  $\nu_3$ , en el rango  $880 - 840 \text{ cm}^{-1}$ , con intensidad media, está la banda correspondiente a la vibración de flexión fuera del plano  $\nu_2$ , y entre  $745$  y  $700 \text{ cm}^{-1}$  la banda asignada al modo de flexión en el plano  $\nu_4$  (Zhou et al. 2004; Farrell 1977). El grado de división que puede observarse en algunas de las bandas de vibración está relacionado con diferencias en el entorno que rodea al ión  $\text{CO}_3^{2-}$  (Farrell 1977; Foran et al. 2013). Desplazamientos en la posición de las bandas de vibración fundamental de las distintas especies hacia número de onda menores, estarán relacionados con la presencia de cationes de mayor peso atómico (Jastrzębski et al. 2011). En los espectros analizados, se observa claramente una doble contribución en la banda de mayor intensidad de ión  $\text{CO}_3^{2-}$ , una centrada aproximadamente a  $1450 \text{ cm}^{-1}$  y otra a  $1382 \text{ cm}^{-1}$  que indican la presencia de dos tipos distintos de cationes. El análisis por SEM-EDX ponía de manifiesto la presencia de Ca, Pb y P como los elementos mayoritarios en la pátina responsable del brillo metálico y en la costra o suciedad superficial depositada sobre la misma. Este hecho, junto con la observación de estas dos frecuencias, estarían en concordancia con la presencia de dos tipos distintos de carbonato: carbonato cálcico y carbonato de plomo (respectivamente  $1450 \text{ cm}^{-1}$  y  $1380 \text{ cm}^{-1}$ ). Asimismo, la intensidad relativa de estas bandas de absorción indicaría un contenido similar para ambas especies carbonatadas, detectándose en algunos casos un contenido ligeramente superior en carbonato cálcico (**figuras 4.15 y 4.16**).

La interpretación de estos espectros en el rango de frecuencias  $1200 - 900 \text{ cm}^{-1}$  es bastante difícil, ya que en este rango coinciden las bandas principales de vibración de los fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) y silicatos ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ). El ión fosfato presenta dos modos de vibración que son activos en el infrarrojo: la vibración de tensión asimétrica  $\nu_3$  y la vibración de flexión  $\nu_4$  (Jastrzębski et al. 2011). La primera de ellas aparece en el rango espectral  $1080 - 1020 \text{ cm}^{-1}$  (Farrell 1977; Piccinini et al. 2011; Demnati et al. 2012), y aunque corresponde a la banda de mayor intensidad, su identificación en los espectros IR de las muestras no permite identificar la existencia de estos compuestos debido a la posible presencia de silicatos en la misma, cuyas bandas de vibración, como ya hemos

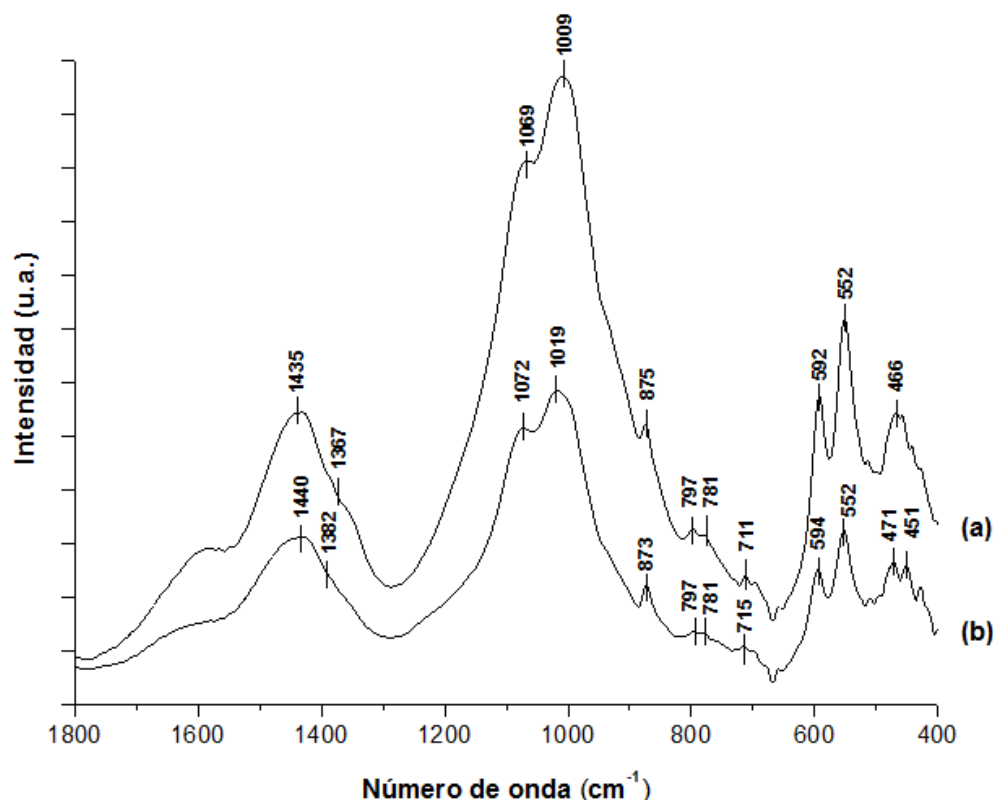
dicho, se superponen a las de los fosfatos. Así, son las bandas identificadas en el rango aproximado  $562 - 500 \text{ cm}^{-1}$  asociadas a la vibración de flexión del ión  $\text{PO}_4^{3-}$  (Jastrzębski et al. 2011; Piccinini et al. 2011; Demnati et al. 2012) las que muestran de forma inequívoca la presencia de fosfatos en la pátina con brillo metálico y en la costra superficial, y su ausencia en la capa de vidriado propiamente dicho tal y como era esperar a partir de datos de SEM-EDX, donde no se identificó la presencia de P en ninguno de los vidriados analizados (figuras 4.15, 4.16 y 4.17).



**Figura 4.15.** Espectro IR de la pátina superficial con brillo metálico identificada en de los vidriados de los fragmentos 94 del siglo XIII (a), 328 del siglo XII (b) y 638 del siglo XIII (c).

Estudios indican que sustituciones completas de Ca por Pb en la estructura del apatito producen desplazamientos de las bandas de vibración hacia frecuencias más bajas (Adler 1964). En la pátina con brillo metálico de los fragmentos 328 y 638 se observa un ligero desplazamiento de las bandas hacia frecuencias más bajas respecto a la pátina de la muestra 94, así como de la costra superficial de esta misma muestra y de la 638. Este desplazamiento podría explicarse por la presencia de distintos tipos de fosfatos, probablemente de Pb y Ca según los análisis EDX realizados (figuras 4.15 y 4.16). Teniendo en cuenta la complejidad de las muestras estudiadas, que dificulta la interpretación de los espectros IR, el estudio se complementa con la técnica de

difracción que rayos X para una caracterización más precisa de los posibles tipos de fosfatos, y otras sustancias, presentes en las muestras. En ninguno de los fragmentos cerámicos analizados se identifica la presencia de carbonatos y/o fosfatos en la capa correspondiente al vidriado propiamente dicho.



**Figura 4.16.** Espectro IR de la costra externa sobre la capa iridiscente de alteración de los fragmentos 94 del siglo XIII (a) y 638 del siglo XIII (b).

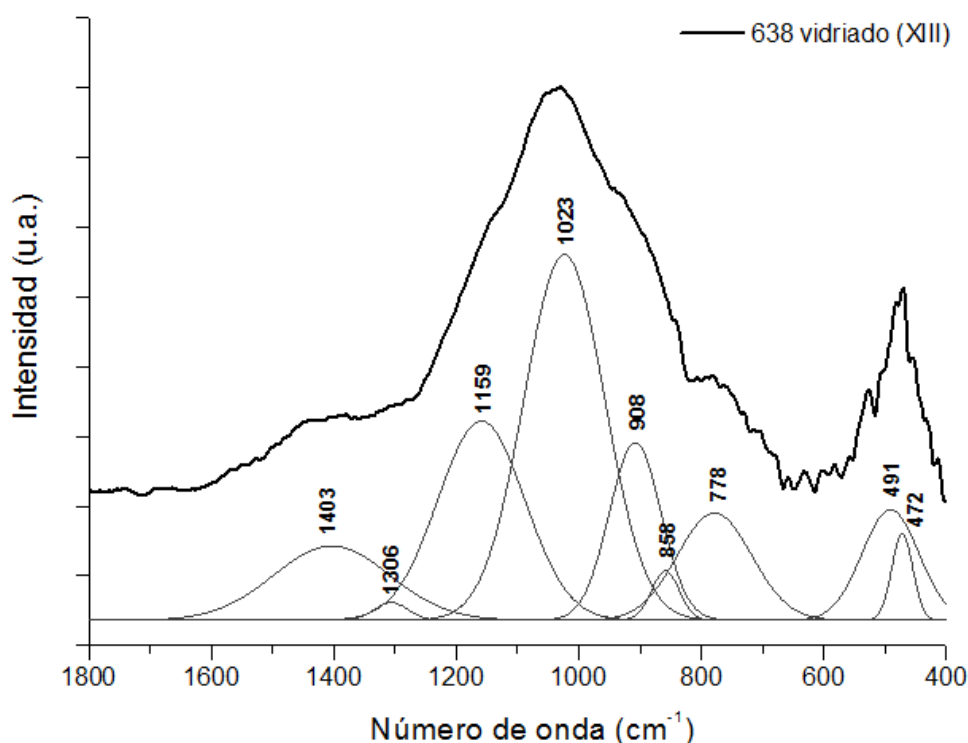
Los espectros IR de estas capas se caracterizan por estar dominados por las frecuencias fundamentales de vibración del grupo tetraédrico  $\text{SiO}_4$ , considerado la unidad estructural fundamental de la red cristalina de todos los silicatos. El espectro infrarrojo de todos los silicatos contiene dos bandas de absorción (aproximadamente a 1000 y 500  $\text{cm}^{-1}$ ) asociadas a las dos frecuencias activas del grupo  $\text{SiO}_4$ . Adicionalmente se pueden identificar otras bandas de absorción relacionadas con las características propias de la estructura cristalina del silicato en cuestión (Matossi 1949). En este sentido, presenta un especial interés la banda de absorción en el rango 720 – 600  $\text{cm}^{-1}$  asociada a la vibración de la estructura en anillo formada por la unión de unidades tetraédricas  $\text{SiO}_4$ . Los espectros de las capas de vidriado analizadas muestran tres bandas principales centradas aproximadamente a 1040  $\text{cm}^{-1}$ , 780  $\text{cm}^{-1}$  y 480  $\text{cm}^{-1}$ . La forma de estos espectros coincide con la de otros vidriados analizados

por esta misma técnica en otros trabajos de investigación, donde se identificó cuarzo como componente principal con un alto grado de vitrificación, por la gran amplitud de sus bandas espectrales (Rubio et al. 2008; Partyka et al. 2014). La gran anchura de algunas de las bandas espectrales de los vidriados bajo estudio, dificulta el análisis de los mismos en detalle. Por este motivo se llevó a cabo la deconvolución de algunos de estos espectros, como el del vidriado 638 del siglo XIII (**figura 4.17**). La banda principal centrada en  $1035\text{ cm}^{-1}$  aparece formada por la contribución de otras tres bandas principales asociadas a las vibraciones de tensión de los enlaces silicio – oxígeno. La banda a  $1159\text{ cm}^{-1}$  está asociada con la vibración de tensión del enlace Si=O, mientras que las otras dos bandas situadas a  $1023$  y  $908\text{ cm}^{-1}$  lo están a las vibraciones de tensión del enlace Si – O – (Si) y a las del enlace Si – O respectivamente. A  $778\text{ cm}^{-1}$  corresponde la vibración de flexión del enlace Si – O – Si y a  $491$  y  $472\text{ cm}^{-1}$  las vibraciones de flexión del enlace O – Si – O (Sitarz et al. 2000; Sitarz 2011; Partyka et al. 2014). En la capa correspondiente a la costra superficial se observa pequeñas cantidades de cuarzo, tal y como lo indica la presencia del doblete característico de este mineral a  $797$  y  $781\text{ cm}^{-1}$ , junto con las bandas en el rango centrado a  $460\text{ cm}^{-1}$  asociadas al modo de deformación del enlace Si - O (De Benedetto et al. 2002; Shoval 2003; Akyuz et al. 2008). Los espectros infrarrojos de las muestras analizadas revelan unos vidriados constituidos principalmente por una matriz rica en sílice ( $\text{SiO}_2$ ). Estos resultados que coinciden con los obtenidos por SEM-EDX que mostraban el Si y el Pb como elementos mayoritarios en estas capas, sugiriendo, en la mayoría de los casos estudiados, vidriados a base de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y óxido de plomo como fundente ( $\text{PbO}$ ). El  $\text{PbO}$  se añade en la preparación de los vidriados cerámicos por su capacidad para disminuir la temperatura de fusión durante el proceso de cocción de la cerámica. El  $\text{PbO}$  disminuye el punto de fusión del  $\text{SiO}_2$  de  $1670\text{ }^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (Szalóki et al. 2000).

Aunque el análisis de las muestras por SEM-EDX aporta mucha información sobre la composición química elemental y la distribución de los elementos a lo largo de la muestra, esta técnica no permite obtener información clara sobre la presencia de S en las mismas. El alto contenido en Pb en todos los vidriados estudiados se refleja en una señal muy intensa para este elemento en el espectro EDX, lo que imposibilita la identificación del S ya que su señal queda solapada por ésta última (recordemos que la línea  $K\alpha$  de emisión de rayos X del S y la línea  $M\alpha$  del Pb son prácticamente coincidentes,  $2.314$  y  $2.345\text{ keV}$  respectivamente).

En todos los espectros IR de las muestras analizadas aparece una banda muy ancha que abarca un rango de frecuencias entre  $1200$  y  $900\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente. Como ya hemos visto, es en esta zona donde coinciden las bandas de vibración más intensas de los grupos fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) y silicatos ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ), repitiéndose igualmente para el caso de los sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), con una banda principal entre  $1210$ - $1094\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibraciones de tensión  $\nu_1$  y  $\nu_3$  del tetraedro  $\text{SO}_4$  (Adrover Garcia 2001). En los

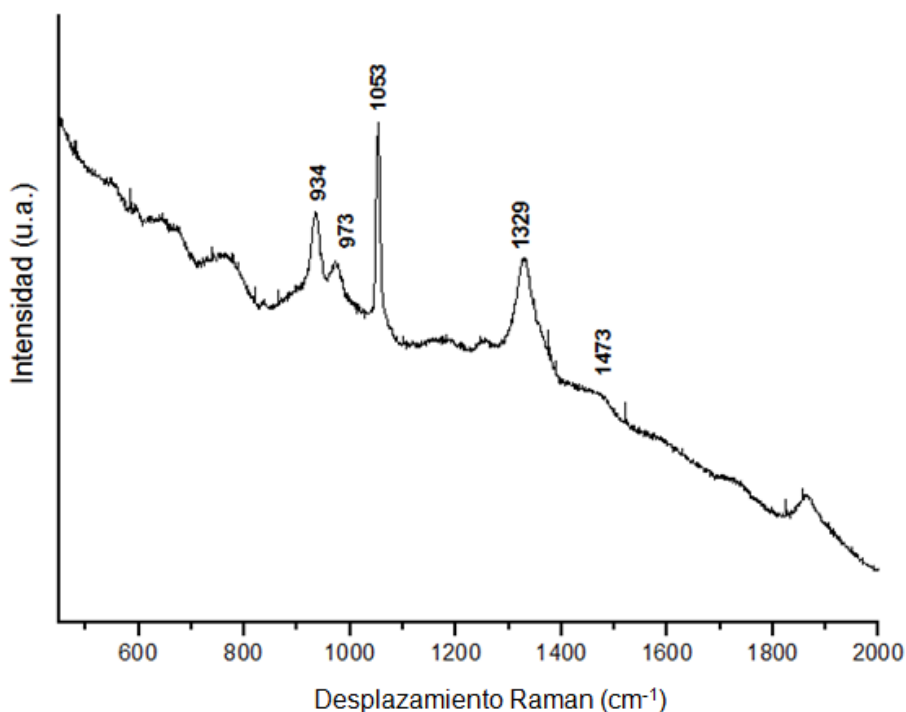
espectros correspondientes a la costra externa presente en algunas muestras estudiadas (**figura 4.16**), la banda anteriormente indicada es más estrecha, sin la presencia de hombros en el rango de frecuencias correspondientes a las vibraciones de tensión de iones  $\text{SO}_4^{2-}$ . Este hecho, junto con la ausencia de bandas dobles y triples a 677-660, 629-615 y 604-600  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración de flexión del tetraedro  $\text{SO}_4$  (Fernández-Carrasco et al. 2012), indicaría la ausencia de sulfatos en esta capa más superficial. En el resto de muestras estudiadas, tanto en las pátinas de color metálico como en los vidriados, no hay una identificación clara de estas últimas bandas de vibración de intensidad media, sin embargo en ellas sí aparece un hombro en torno a los valores de frecuencia correspondientes a la banda principal de vibración de los sulfatos que podría indicar la presencia de esta especie aunque sea en muy baja proporción (**figuras 4.15 y 4.17**). La identificación de sulfatos mediante espectroscopia infrarroja no está clara en ninguna de las capas que componen el vidriado. Estos datos, junto con que en los análisis por PIXE no se observa la presencia de S en ninguno de los vidriados analizados, apuntan a la ausencia de este elemento y sus componentes, y por tanto también su no implicación en el mecanismo de alteración del vidriado de las cerámicas estudiadas.



**Figura 4.17.** Espectro IR de la capa de vidriado del fragmento cerámico 638 del siglo XIII y su deconvolución, donde se observa la contribución a cada una de las bandas identificadas en el espectro original.

En ningún caso parece detectarse la existencia de minerales hidratados tipo carbonatos básicos, o formas hidratadas de fosfatos, como puede ser la hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) o de sulfatos como el yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) o basanita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ). La ausencia en todas las muestras analizadas de bandas con frecuencias superiores a  $3000\text{ cm}^{-1}$  asociadas a las vibraciones de tensión de los grupos OH ( $\nu_1$  y  $\nu_3$ ), así como en la región  $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración de flexión del  $\text{H}_2\text{O}$  estructural ( $\nu_2$ ) evidencia este hecho (Farrell 1977; Fernández-Carrasco et al. 2012).

Por su parte, la espectroscopia Raman aplicada al estudio de la degradación de los vidriados, muestra bandas a  $1053\text{ cm}^{-1}$  en el espectro obtenido para la capa de alteración iridiscente del vidriado de la muestra 638 del siglo XIII (**figura 4.18**).



**Figura 4.18.** Espectro Raman de la capa iridiscente del vidriado del fragmento 638 del siglo XIII.

Estas bandas se asocian típicamente a la presencia de carbonato de plomo (Burgio & Clark 2001). Las bandas a  $1329$  y  $1473\text{ cm}^{-1}$  pueden atribuirse a los formiatos, principalmente de plomo (Puglieri et al. 2014). La degradación de compuestos orgánicos, especialmente por actividad biológica, conlleva la formación de ácido fórmico ( $\text{CH}_2\text{O}_2$ ) que reacciona con el plomo del vidriado, dando lugar a la formación de los formiatos ( $\text{CHO}_2^-$ ). Finalmente el  $\text{CO}_2$  atmosférico transforma estos formiatos de plomo en cerusita (Duran et al. 2009). Las bandas a  $973$  y  $934\text{ cm}^{-1}$  pueden deberse

a la presencia de fosfatos (Frost & Palmer 2011). No se detectaron las bandas de flexión y tensión del enlace Si - O. De acuerdo a los estudio SEM-EDX y FTIR, los silicatos aparecen situados justo debajo de la capa iridiscente, lo que hace que no sean detectados por espectroscopia Raman.

Los diagramas de DRX de la capa iridiscente mostraron picos de difracción atribuibles a la cerusita (carbonato de plomo,  $\text{PbCO}_3$ ) y calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). Asimismo, también se identificó la señal de difracción correspondiente al hidroxifosfato de plomo y calcio. Los diagramas de DRX obtenidos mediante incidencia rasante sobre estas mismas capas de alteración en pocas micras de espesor, mostraron la presencia de estas mismas fases (**figura 4.19**).

Las difracciones características de los minerales de fosfato aparecen con una anchura relativamente amplia, y en algunos casos desplazadas ligeramente hacia ángulos  $2\theta$  más bajos (**figura 4.19.a**). Este fenómeno puede explicarse por la presencia de una posible solución sólida de fosfatos de Ca y Pb de composición variable que aparecen conjuntamente, como se observa por SEM-EDX.

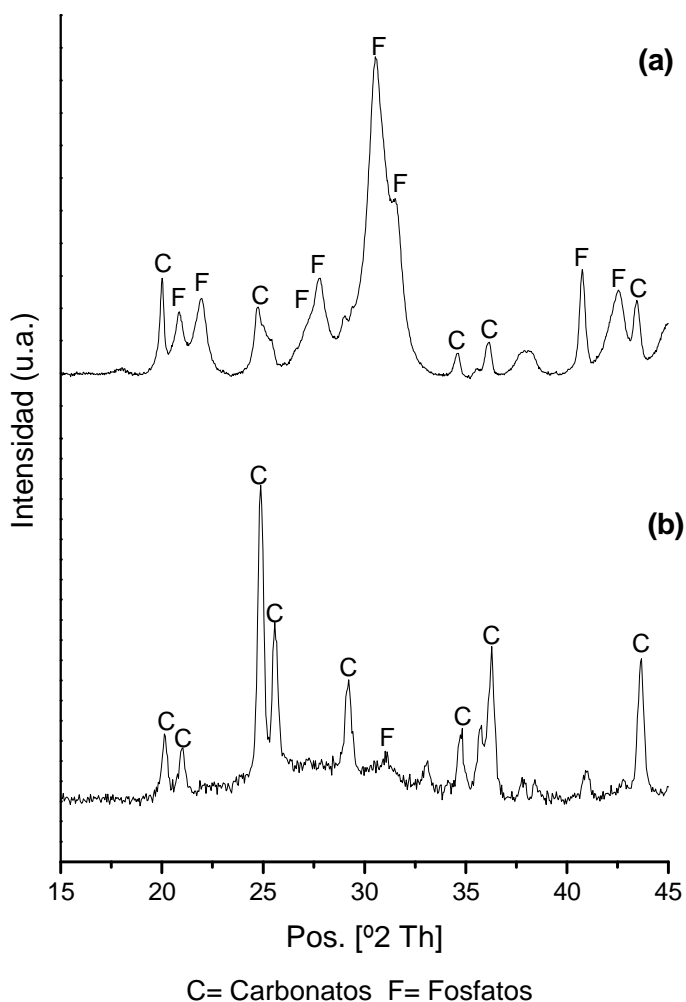
El fósforo es conocido por ser insoluble en agua y tender a inducir la cristalización de fases fosfato (Tournié et al. 2008). En la superficie de las cerámicas analizadas en este trabajo se detectó la presencia de fosfatos, así como la ausencia de P en las zonas del vidriado no alterado. La formación de estas pátinas de degradación a base de fosfatos y carbonatos de Pb sobre la superficie del vidriado se puede explicar por la reacción entre el Pb, presente en alta concentración en los vidriados, con el ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) y carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) procedentes del medio. El Pb expuesto al medioambiente, da lugar a la formación de una pátina adherida al vidriado y constituida por sales insolubles de Pb. En los suelos la movilización del P está relacionada con la presencia, régimen y composición del agua subterránea (Medrano & Piper 1997; Ann et al. 1999; Pierri et al. 2000; Scaccia et al. 2002), y a la actividad biológica (Fredrickson et al. 1998; Brown et al. 1999; Woodruff et al. 1999), que controla las condiciones de pH local (Nriagy & Dell 1974; Lindsay et al. 1989).

El fósforo también puede tener su origen en los fertilizantes usados en agricultura, aunque en este caso, la contaminación decrece con la profundidad. La abundancia de fases secundarias de fosforo en las cerámicas estudiadas indica que una cantidad considerable de fósforo se movilizó durante el tiempo de enterramiento de los fragmentos.

La presencia de fósforo en el suelo fue descrito por primera vez por Palmieri (Palmieri 1980), que mediante un estudio de sedimentología limitado identificó dos capas con un alto contenido en fósforo en la parte baja y alta del depósito. En ésta última capa, también detectó una alta concentración de calcio, como se ha visto en el presente

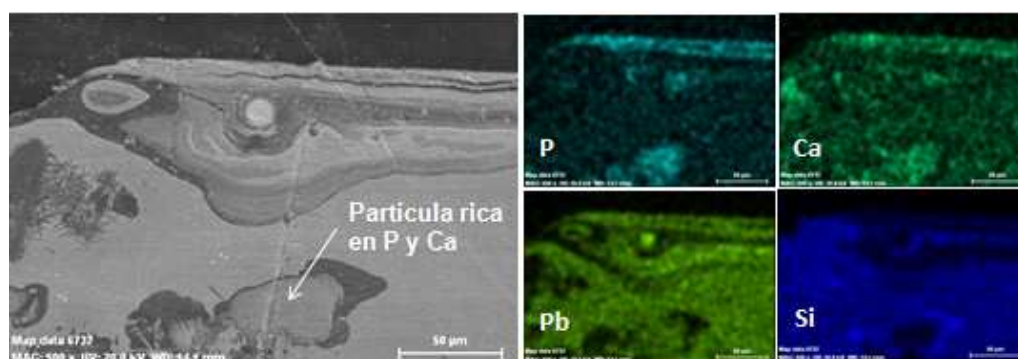


estudio. No obstante, el P observado en algunos de los fragmentos cerámicos también puede tener un origen primario, por ejemplo la adición de hueso por parte del alfarero para aumentar la plasticidad de la pasta cerámica, pudiendo actuar la pasta como una importante fuente de fosfatos en la cerámica enterrada.



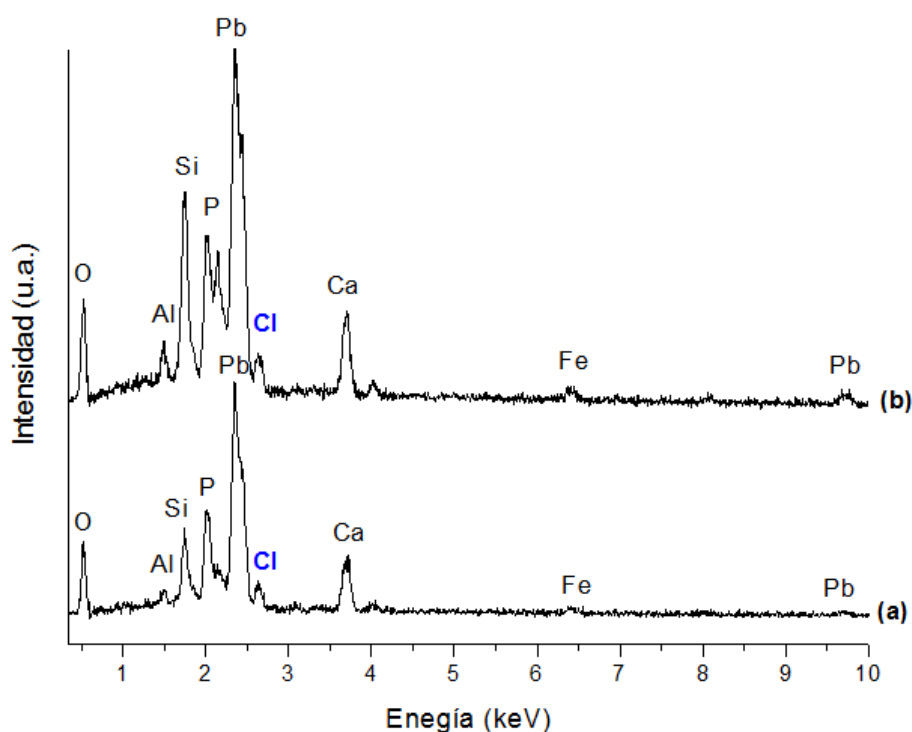
**Figura 4.19.** Diagramas de DRX con ángulo de incidencia rasante de la capa iridiscente de la cerámica 638 del siglo XIII (a) y 94 del siglo XIII (b).

En la parte interna de algunos de los vidriados analizados, especialmente en la zona próxima a su interfase con la pasta cerámica, se identificó la presencia de partículas ricas en P y Ca (**figura 4.20**). Este hecho sugiere que este fosfato fue añadido intencionadamente por el maestro alfarero (Maritan & Mazzoli 2004; Maritan et al. 2009; Fantuzzi 2010).



**Figura 4.20.** Mapa de análisis químico SEM-EDX de la muestra de vidriado 1876 del siglo XI. Se observa la presencia en la zona interna del vidriado de una partícula rica en P y Ca.

Los análisis por PIXE revelaron la presencia de Cl en algunos de los vidriados analizados. La superficie de plomo expuesta al medio puede reaccionar y formar compuestos con este elemento. En este caso, el PbO reacciona con la humedad ambiental y el anión  $\text{Cl}^-$  para formar cloruro de plomo, laurionita  $[\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}]$ , mientras que en presencia del  $\text{CO}_2$  ambiental y Cl daría lugar a la fase fosgenita ( $\text{Pb}_2\text{CO}_3\text{Cl}_2$ ).



**Figura 4.21.** Espectros EDX de la pátina superficial de los vidriados 638 del siglo XIII (a) y 157 del siglo XIII (b) donde se detecta una pequeña proporción de cloro.

En la pátina superficial iridiscente de algunos de los fragmentos cerámicos estudiados se detectó Cl por SEM-EDX (**figura 4.21**), sin embargo ninguna de estas fases se identificaron por DRX, probablemente por estar presentes en muy baja concentración.

#### 4.4.4. Lustre

El lustre es una decoración compuesta con reflejos metálicos compuesto por nanopartículas de Ag y/o Cu dispersadas en el extremo superficial de la capa de vidriado de una cerámica. La observación por microscopía electrónica de transmisión de un lustre en buen estado permite reconocer la disposición de las nanopartículas en diferentes capas:

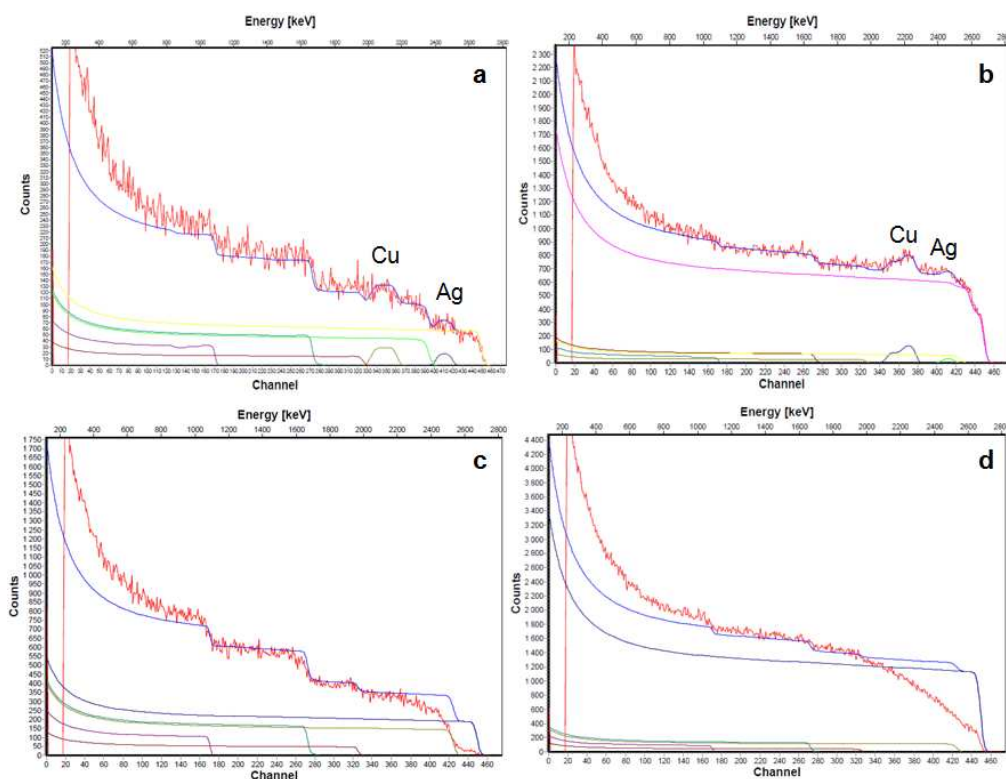
- Capa superficial de vidrio sin partículas metálicas con un espesor del orden de nanómetros. Según el tipo de lustre, en ocasiones esta capa no está presente.
- Zona de concentración preferencial de las nanopartículas metálicas, precedida o no de un gradiente creciente en concentración.
- Zona de gradiente decreciente de partículas metálicas de espesor variable hacia el interior del vidriado.

Según la distribución de estas capas, su composición y la naturaleza de las partículas metálicas podremos diferenciar entre un tipo de lustre u otro (Bouquillon et al. 2008)

La selección de las muestras para el estudio por RBS de posibles decoraciones con lustre incluidas en este trabajo de investigación, se hizo en base a la observación de reflejos metálicos en las muestras junto con la identificación por PIXE de Ag y Cu en la capa de vidriado (**tabla 4.8**). Atendiendo a estos dos criterios, el grupo de fragmentos cerámicos con interés para este estudio quedó reducido a dos: 1117 del siglo XI, y 123 del siglo XIV.

El análisis por PIXE sobre las zonas del vidriado con lustre de los fragmentos 1117 y 123 mostraron valores de composición muy cercanos a los medidos en los vidriados cercanos sin aspecto metálico, excepto por unas concentraciones ligeramente más altas en PbO y CuO, y la presencia de Ag en su composición (**tabla 4.8**). Este último dato indica que el brillo metálico de estas decoraciones está relacionado con la presencia de cobre y plata como era de esperar (Kingery & Vandiver 1986; Polvorinos Del Rio et al. 2006). El análisis de las cerámicas con lustre reveló importantes diferencias en relación al contenido en Pb entre el vidriado del siglo XI y el del XIV. El lustre del fragmento del siglo XI tiene un contenido mucho más bajo en Pb que el del siglo XIV (**tabla 4.8**).

Los perfiles de concentración en la zona con lustre y en el vidriado blanco sin brillo metálico de cada uno de los fragmentos, se obtuvieron mediante la técnica de análisis RBS (**figura 4.22**). Estos perfiles se hacen mediante una simulación en forma de capas discretas junto con su composición química elemental a partir del espectro RBS obtenido (**tabla 4.9**). Las capas de lustre se identifican por la presencia de Ag y Cu a aproximadamente 2450 y 2220 keV respectivamente (**figura 4.22.a y 4.22.b**).



**Figura 4.22.** Espectros RBS experimentales y resultados de la simulación con SIMNRA (línea azul) del lustre marrón oscuro de la cerámica 1117 del siglo XI (a), lustre marrón de la cerámica 123 del siglo XIV (b) y vidriado blanco del fragmento 1117 y 123 (c y d respectivamente). En los espectros a y b se muestra la posición de los picos de Cu y Ag.

En el fragmento cerámico 1117 del siglo XI se analizaron los tres colores (blanco, marrón oscuro y marrón claro) que componen la decoración de esta cerámica. Esta decoración está realizada a base de un vidriado blanco que cubre toda su superficie, sobre el que se ha depositado decoración de lustre en dos tonos distintos de marrones. La simulación de los espectros RBS con el programa SIMNRA muestra el vidriado blanco formado por una única capa con un espesor del orden de milímetros. El Sn identificado en esta capa es el responsable de dar opacidad al vidrio y formar así el color blanco (**tabla 4.8 y 4.9**).

Muestra	Descripción	Capa	Si	O	Pb	Sn	Ca	Ag	Cu	Cu/Ag	Thickness, 1E15 at/cm2	Thickness, nm
1117 (Siglo XI)	Lustre marrón oscuro	1	0,297	0,640	0,010	-	0,043	0,010	-	8	1300	185,25
		2	0,297	0,610	0,010	-	0,043	-	0,040		1000	142,5
		3	0,297	0,590	0,010	0,020	0,043	-	0,040		1000	142,5
		4	0,297	0,630	0,010	0,020	0,043	-	-		substrato	-
	Lustre marrón claro	1	0,297	0,613	0,007	-	0,043	0,010	0,030	7	3000	427,5
		2	0,297	0,653	0,007	-	0,043	-	0,040		2000	285
		3	0,297	0,630	0,010	0,020	0,043	-	-		substrato	-
	Vidriado blanco	1	0,297	0,630	0,010	0,020	0,043	-	-		substrato	-
123 (Siglo XIV)	Lustre marrón	1	0,250	0,515	0,045	0,017	0,043	0,010	0,120	19	900	128,25
		2	0,270	0,534	0,066	0,017	0,043	-	0,070		1100	156,75
		3	0,270	0,604	0,066	0,017	0,043	-	-		substrato	-
	Vidriado blanco	1	0,270	0,604	0,066	0,017	0,043	-	-		substrato	-

**Tabla 4.9.** Descripción de los resultados de la simulación de las curvas RBS de los lustres analizados (concentración en fracción atómica)

El lustre de color marrón oscuro está formado por una primera capa, la más externa, en la que se concentran las nanopartículas de plata con un espesor aproximado de 185 nm. Las partículas de Cu aparecen en una segunda capa de 142 nm de espesor. Las partículas de Cu parecen penetrar en la capa de vidrio que sirve de soporte, conformando una tercera capa donde el Cu aparece acompañado de Sn (**tabla 4.9**). Lustres con una estructura análoga a la de este lustre de color marrón oscuro han sido observados por Pradell et al. en un conjunto de muestras de lustres de laboratorio (Pradell et al. 2012).

En el lustre de color marrón claro, las partículas de Ag y Cu aparecen conjuntamente en una primera capa de aproximadamente 428 nm de espesor. Las partículas de Ag aparecen concentradas exclusivamente en esta capa, mientras que para el Cu se identifica un gradiente creciente hacia el interior del lustre concentrándose de forma preferencial en una segunda capa de 285 nm justo encima del vidriado blanco que sirve de soporte (**tabla 4.9**).

El lustre marrón del fragmento 123 del siglo XIV se describe como un lustre formado por dos capas de un espesor total de 285 nm sobre el vidriado blanco que sirve de soporte. Es únicamente en la capa más superficial de 128 nm de espesor donde se concentran todas las nanopartículas metálicas de Ag, mientras que el Cu se distribuye entre las dos capas con un gradiente decreciente hacia el interior del lustre. Lo mismo, pero en sentido inverso, le ocurre al Pb cuya concentración superficial es inferior a la del resto de capas (**tabla 4.9**).

En ninguno de los dos lustres analizados se ha identificado una capa superficial de vidrio sin partículas metálicas de Ag o Cu, a diferencia de lo que ocurre en otros casos (Polvorinos Del Rio et al. 2006; Polvorinos Del Rio & Castaing 2010). La forma del espectro experimental correspondiente al vidriado blanco (**figura 4.22.c y 4.22.d**) con una cierta pendiente en la zona de alta energía (zona del espectro donde se identifican la presencia de ciertos elementos como Pb y Sn) indica un deterioro del mismo por pérdida de Pb y Sn en su parte superficial.

En los espectros RBS de los lustres analizados (**figura 4.22.a y 4.22.b**) no se observa este fenómeno de degradación. El vidriado parece estar protegido frente a las alteraciones medioambientales por el cobre y la plata, siendo los responsables de la conservación del brillo de la capa de lustre a lo largo de los siglos (Pérez-Arantegui et al. 2004; Polvorinos Del Rio et al. 2006).

El método de producción de lustre, que implica un intercambio iónico y un posterior crecimiento de las nanopartículas metálicas, conlleva el desarrollo de esfuerzos de compresión en el vidriado que lo transforman en un vidriado más duro (Padovani et al. 2003; Pradell et al. 2005). Este proceso hace que las zonas decoradas con lustre sean

más estables y permanezcan menos afectadas por las condiciones de enterramiento (Pradell et al. 2013). Otra explicación alternativa es que el intercambio iónico entre Ag - Cu y el medio alcalino da como resultado la formación de vidrios con una mayor resistencia a la corrosión.

Los dos lustres analizados están compuestos a base de Ag y Cu. No obstante, se observaron diferencias entre ellos, particularmente visibles en el espesor de las capas y la distribución de las partículas metálicas en las mismas. En la cerámica 1117 del siglo XI, los análisis RBS revelan un espesor total del lustre de 470 y 710 nm para la tonalidad oscura y clara respectivamente, mientras que en la cerámica 123 del siglo XIV este espesor se reduce a 285 nm. Esta disminución del espesor a lo largo del tiempo podría interpretarse como una optimización del proceso de fabricación del lustre.

En la pieza cerámica del siglo XI, las capas que contienen Ag y Cu tienen un espesor con el mismo orden de magnitud que las observadas en las cerámicas Fustat, (Egipto, reino fatimí) (Polvorinos Del Rio et al. 2006; Polvorinos Del Rio & Castaing 2010) y en las cerámicas de Medina al-Zahra, importadas posiblemente de Iraq (Polvorinos Del Rio et al. 2010), y aproximadamente de 3 a 4 veces más grande que el encontrado en las cerámicas españolas e italianas con lustre de la Edad Media y el Renacimiento (Pérez-Arantegui et al. 2001; Polvorinos Del Rio et al. 2006). Este cambio puede relacionarse con el cambio en el proceso de elaboración del lustre, que también queda reflejado en las relaciones de concentración Cu/Ag. Esta relación es mucho mayor en el lustre del fragmento 123 del siglo XIV que en la cerámica 1117 del siglo XI (**tabla 4.9**). Estos resultados sugieren una disminución en el contenido de plata en la producción de lustres desde el siglo XI al siglo XIV, que podría estar relacionada tanto con la dificultad para la obtención de este metal como con una modificación voluntaria. La mayor cantidad de Ag identificada en la muestra 1117, junto con el espesor de las capas de lustre, podría corroborar el origen egipcio del siglo XI atribuido a este fragmento. El incremento del contenido en Cu resulta en un desplazamiento del color del lustre del verde-amarillento al marrón (Pradell et al. 2013).

## 4.5. Conclusiones

El tratamiento estadístico de los datos de composición química de las pastas cerámicas ofrecido por la técnica PIXE permitió clasificar las muestras en cuatro grupos, correspondiendo uno de ellos, posiblemente, a cerámicas de importación. Este grupo 1 se caracteriza por tener una baja concentración en CaO y un alto contenido en SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que sugiere el empleo de materias primas con una composición diferente a los

materiales usados para la fabricación de la típica cerámica sevillana. Las cerámicas de los grupos 2, 3 y 4 tienen una composición similar con una matriz calcárea, que podría proceder del uso de arcillas magras de la región de Sevilla. Las fases presentes en los cuerpos cerámicos son diferentes, probablemente debido a que han sido sometidas a diferentes tratamientos térmicos. Estas diferencias en composición se detectaron entre la cerámica de mesa y de cocina, y también entre la de mesa y la cerámica para almacenaje.

La composición química de la mayoría de los vidriados analizados por PIXE mostró un contenido en PbO entre 29 y 50 %. No se detectó SnO<sub>2</sub> en todas las muestras. Estos datos indican el uso de diferentes y controladas técnicas de fabricación de vidriados. Cu, Co y Sb son los elementos asociados al color verde, azul y amarillo respectivamente de los vidriados, mientras que Mn y Fe lo están al color negro. Los resultados muestran claramente que el mayor contenido en Mn aparece en los vidriados de este color. Las decoraciones en color azul aparecen después del siglo XIII. Además se utilizaron otras técnicas decorativas como *verde-manganeso*, *cuerda seca*, melado, y técnicas de decoración mono y dicromática. La homogeneidad del vidriado aumenta con el paso de los siglos.

Sobre el vidriado de algunos de los fragmentos cerámicos estudiados, se observa la presencia de una capa externa muy delgada de aspecto iridiscente (brillo metálico). Los mapas de distribución de elementos y los análisis por EDX mostraron una alta concentración de Pb, Ca y P en estas capas de alteración superficial. Estudios por DRX, Raman y FTIR confirmaron la presencia de carbonatos y fosfatos, que indican que considerables cantidades de fósforo se movilizaron en el suelo del Alcázar durante los siglos en que las cerámicas estuvieron enterradas.

Finalmente, los resultados obtenidos por PIXE y RBS indican que el lustre del siglo XI es similar en composición, espesor de capas y color a los lustres de Oriente Medio (Egipto, Iraq,...) lo que sugiere que se trate de una pieza de importación, mientras que el lustre datado en el siglo XIV es similar en color y composición al lustre regional de los talleres sevillanos.

## Referencias

Adler, H.H., 1964. Infrared spectra of phosphate minerals: symmetry and substitutional effects in the pyromorphite series. *The American Mineralogist*, 49, pp.1002–1015.

Adrover Garcia, I., 2001. Applicazioni della spettrofotometria IR allo studio dei beni culturali I. Adrover Garcia, ed., Il Patro.



Akyuz, S. et al., 2008. Analysis of ancient potteries using FT-IR, micro-Raman and EDXRF spectrometry. *Vibrational Spectroscopy*, 48(2), pp.276–280.

Ann, Y., Reddy, K.. & Delfino, J., 1999. Influence of redox potential on phosphorus solubility in chemically amended wetland organic soils. *Ecological Engineering*, 14(1-2), pp.169–180.

Bizcaye, P.E., 1965. Mineralogical and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geological Society of American Bulletin*, 76, pp.803–832.

Bouquillon, A. et al., 2008. De terre à reflets d’or. La céramique lustrée, des Abbassides aux Hispano-Mauresques. *Techné. Actes du colloque Science des matériaux du patrimoine culturel*, pp.160–167.

Bouquillon, A. et al., 2007. Des glaçures Renaissance au cristal moderne. Comportement du plomb dans les verres altérés. *L’Actualité Chimique*, 312-313, pp.40–46.

Bradley, G.W. & Grim, R.E., 1961. Mica clay minerals. In G. Brown, ed. *X ray Identification and Crystal Structure of Clay Minerals*. London: Mineralogical Society.

Brown, D.A. et al., 1999. Precipitation of iron minerals by a natural microbial consortium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(15), pp.2163–2169.

Burgio, L. & Clark, R.J., 2001. Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57(7), pp.1491–1521.

Buxeda i Garrigós, J., 1999. Alteration and Contamination of Archaeological Ceramics: The Perturbation Problem. *Journal of Archaeological Science*, 26(3), pp.295–313.

Buxeda i Garrigós, J., Kilikoglou, V. & Day, P.M., 2001. Chemical and Mineralogical Alteration of Ceramics from A Late Bronze Age Kiln At Kommos, Crete: the Effect On the Formation of A Reference Group. *Archaeometry*, 43(3), pp.349–371.

Caiger Smith, A., 1991. *Lustre Pottery*, New York: New Amsterdam Books.

Calligaro, T. et al., 2004. Review of accelerator gadgets for art and archaeology. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 226(1-2), pp.29–37.

Campbell, J.L. et al., 2010. The Guelph PIXE software package IV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(20), pp.3356–3363.

Cano Piedra, C., 1996. La cerámica verde-manganeso de Madinat Al-Zahra, Granada: Sierra Nevada 95 - El legado andalusi.

Castillo Galdeano, F. & Martínez Madrid, R., 1993. Producciones cerámicas en Bayyana. In A. Malpica Cuello, ed. *La cerámica altomedieval en el Sur de Al-Andalus*. Granada: Universidad de Granada.

Chapoulie, R. et al., 2005. Cuerda seca ceramics from Al-Andalus, islamic Spain and Portugal (10th-12th centuries AD): Investigation with SEM-EDX and cathodoluminescence. *Archaeometry*, 47(3), pp.519–534.

Collantes de Terán, F. & Zozaya Stabel-Hansen, J., 1972. Excavaciones en el palacio almohade de La Buhayra (Sevilla). *Noticiario arqueológico hispánico*, (1), pp.221–260.

Compañía Prieto, J.M., 2013. Caracterización arqueométrica de cerámicas de Andalucía mediante difracción de rayos X y otras técnicas complementarias. Universidad de Málaga.

Cox, G.A. & Ford, B.A., 1993. The long-term corrosion of glass by ground-water. *Journal of Materials Science*, 28(20), pp.5637–5647.

Cultrone, G. et al., 2001. Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *European Journal of Mineralogy*, 13(3), pp.621–634.

De Benedetto, G.E. et al., 2002. Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery. *Journal of Cultural Heritage*, 3(3), pp.177–186.

De Viguerie, L. et al., 2009. Quantitative X-ray fluorescence analysis of an Egyptian faience pendant and comparison with PIXE. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 395(7), pp.2219–25.

Demnati, I. et al., 2012. A comparative physico-chemical study of chlorapatite and hydroxyapatite: from powders to plasma sprayed thin coatings. *Biomedical Materials*, 7(3), pp.1–10.

Doménech-Carbó, M.-T. et al., 2006. A Study on Corrosion Processes of Archaeological Glass from the Valencian Region (Spain) and its Consolidation Treatment. *Microchimica Acta*, 154(1-2), pp.123–142.

Dominguez Bedmar, M., 1987. Madinat al Mariyya, estudio preliminar de las cerámicas aparecidas en sus atarazanas. In *Segundo Congreso de Arqueología medieval española*. Madrid, pp. 569–76.

Duran, A. et al., 2011. Les pigments jaunes des glaçures de l'atelier Della Robbia. In A. Zucchiatti, A. Bouquillon, & M. Bormand, eds. *Della Robbia. Dieci anni di Studi – Dix ans d'études*. Gènes: Sagep éditions, pp. 44–49.

Duran, A. et al., 2009. Study of degradation processes of metals used in some artworks from the cultural heritage of Andalusia, Spain. *Revista de Metalurgia*, 45(4), pp.277–286.

Echallier, J.C. & Mery, S., 1992. L'évolution minéralogique et physico-chimique des pâtes calcaires au cours de la cuisson: expérimentation en laboratoire et application archéologique. In S. Mery, ed. *Sciences de la terre et céramiques archéologiques: expérimentations, applications*. Cergy-Pontoise: Institut géologique Albert-de-Lapparent.

Fantuzzi, L., 2010. La alteración posdeposicional del material cerámico. Agentes, procesos y consecuencias para su preservación e interpretación arqueológica. *Revista Electrónica de Arqueología*, pp.25–27.

Farrell, D.M., 1977. Infrared investigation of basic double-carbonate hydrate minerals. *Canadian Mineralogist*, 15, pp.408–413.

Fernández-Carrasco, L. et al., 2012. Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials. In *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology*. pp. 369–382.

Foran, E., Weiner, S. & Fine, M., 2013. Biogenic fish-gut calcium carbonate is a stable amorphous phase in the gilt-head seabream, *Sparus aurata*. *Scientific reports*, 3.

Fredrickson, J.K. et al., 1998. Biogenic iron mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by a groundwater bacterium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(19-20), pp.3239–3257.

Freestone, I.C., Middleton, A.P. & Meeks, N.D., 1994. Significance of Phosphate in Ceramic Bodies: discussion of paper by Bollong et al. *Journal of Archaeological Science*, 21(3), pp.425–426.

Frost, R.L. & Palmer, S.J., 2011. Vibrational spectroscopic study of the mineral tsumebite  $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{PO}_4,\text{SO}_4)(\text{OH})$ . *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 79(5), pp.1794–7.

Gianoncelli, A. et al., 2008. Quantitative analyses of the composition of Della Robbia glazes from Seville with a portable x-ray fluorescence spectrometer. In S. Rovira Llorens et al., eds. *Actas VII Congreso Ibérico de Arqueometria*. pp. 309–318.

Huarte Cambra, R., 2002. Intervención arqueológica en el Real Alcázar de Sevilla (1999). Análisis tipológico-estratigráfico de los materiales cerámicos. In *Anuario arqueológico de Andalucía 1999*. Junta de Andalucía - Consejería de Cultura y Deporte, pp. 234–247.

Iñigo, A.C., García-Talegón, J. & Vicente-Tavera, S., 2014. Canonical biplot statistical analysis to detect the magnitude of the effects of phosphates crystallization aging on the color in siliceous conglomerates.

Jastrzębski, W. et al., 2011. Infrared spectroscopy of different phosphates structures. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 79(4), pp.722–7.

Kingery, W.D. & Vandiver, P.B., 1986. *An islamic lustreware from Kashan*, Ceramic Masterpieces, New York: The Free Press.

Lafuente Ibáñez, P., 2003. Cerámica islámica en el área suroccidental de Al-Andalus. Estado de la cuestión. In *Jonadas del Patrimonio de la Comarca de la Sierra de Huelva VII*. Huelva: Diputación Provincial de Huelva.

Lahlil, S. et al., 2009. Relationship between the coloration and the firing technology used to produce susa glazed ceramics of the end of the neolithic period. *Archaeometry*, 51(5), pp.774–790.

Leal, J. & Domínguez Rodríguez, A., 2000. Temas actuales en ciencia de materiales: jornadas de materiales en homenaje al Prof. Dr. D. Rafael Márquez Delgado en su 70 aniversario, Universidad de Sevilla. Secretariado de Publicaciones.

Lindsay, W.L., Vlek, P.L.G. & Chien, S.H., 1989. Phosphate minerals. In J. B. Dixon & S. B. Weed, eds. *Minerals in Soil Environment*. Madison: Soil Science Society of America, pp. 1089–1130.

Lombardo, T. et al., 2013. Characterisation of complex alteration layers in medieval glasses. *Corrosion Science*, 72, pp.10–19.

Maritan, L. et al., 2009. Secondary phosphates in the ceramic materials from Frattesina (Rovigo, North-Eastern Italy). *Journal of Cultural Heritage*, 10(1), pp.144–151.

Maritan, L. & Mazzoli, C., 2004. Phosphates in archaeological finds: Implications for environmental conditions of burial. *Archaeometry*, 46(4), pp.673–683.

Martin Pozas, J.M., 1968. Análisis cuantitativos de filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. Universidad de Granada.

Mason, B., 2004. *Shine Like the Sun: Lustre-Painted and Associated Pottery from the Medieval Middle East*, Costa Mesa, Canada: Mazda Publishers, Inc.

Matín-Márquez, J. et al., 2009. Evolution with temperature of crystalline and amorphous phases in porcelain stoneware. *Journal of the American Ceramic Society*, 92, pp.229–234.

Matossi, F., 1949. Vibration Frequencies and Binding Forces in Some Silicate Groups. *The Journal of Chemical Physics*, 17(8), p.679.

Medrano, M.D. & Piper, D.Z., 1997. FeCa-phosphates, Fe-silicatee and Mn-oxide minerals in concretions from the Monterey formation. *Chemical Geology*, 138, pp.9–23.

Molera, J., Vendrell-Saz, M. & Pérez-Arantegui, J., 2001. Chemical and Textural Characterization of Tin Glazes in Islamic Ceramics from Eastern Spain. *Journal of Archaeological Science*, 28(3), pp.331–340.

Nriagy, J.O. & Dell, C.I., 1974. Diagenetic Formation of Iron Phosphates in Recent Lake Sediments. *American Mineralogist*, 59, pp.934–946.

Padeletti, G. et al., 2006. First-time observation of Mastro Giorgio masterpieces by means of non-destructive techniques. *Applied Physics A*, 83(4), pp.475–483.

Padovani, S. et al., 2003. Copper in glazes of Renaissance luster pottery: Nanoparticles, ions, and local environment. *Journal of Applied Physics*, 93(12), p.10058.

Palmieri, A., 1980. Studio sedimentologico preliminare del sito di Frattesina Polesine. *Bolletino di Paleontologia Italiana*, 82, pp.257–265.

Partyka, J., Gajek, M. & Gasek, K., 2014. Effects of quartz grain size distribution on the structure of porcelain glaze. *Ceramics International*.

Pérez-Arantegui, J. et al., 2001. Luster Pottery from the Thirteenth Century to the Sixteenth Century: A Nanostructured Thin Metallic Film. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(2), pp.442–446.

Pérez-Arantegui, J. et al., 2004. Luster Pottery from the Thirteenth Century to the Sixteenth Century: A Nanostructured Thin Metallic Film. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(2), pp.442–46.

Pérez-Arantegui, J., Soto, M. & Castillo, J.R., 1999. Examination of the Cuerda Seca decoration technique on islamic ceramics from Al-Andalus (Spain). *Journal of Archaeological Science*, 26, pp.935–941.

Perez-Rodriguez, J.L. et al., 2013. Non-invasive analytical techniques applied to characterize the components of ancient golden medallions. *Heritage Science*, 4(4).

Peters, T. & Iberg, R., 1978. Mineralogical changes durin firing of calcium-rich brick clays. *Ceramic Bulletin*, 57(5), pp.503–509.

Piccinini, M., Sglavo, V.M. & Bucciotti, F., 2011. Synthetic porous calcium phosphate granules for bone substitutes. In 20th EAO Annual Scientific Congress, Athens.

Pierri, E., Tsamouras, D. & Dalas, E., 2000. Ferric phosphate precipitation in aqueous media. *Journal of Crystal Growth*, 213(1-2), pp.93–98.

Pollard, M. & Heron, C., 2008. *Archaeological chemistry*, Cambridge: The Royal Society of Chemistry.

Polvorinos Del Rio, a. & Castaing, J., 2010. Lustre-Decorated Ceramics From a 15Th To 16Th Century Production in Seville. *Archaeometry*, 52(1), pp.83–98.

Polvorinos Del Rio, A. et al., 2010. Medina Al-Zahra lustre ceramics: 10th century local nanotechnology or importation from middle east. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 35(1C), pp.157–168.

Polvorinos Del Rio, A., Castaing, J. & Aucouturier, M., 2006. Metallic nano-particles in lustre glazed ceramics from the 15th century in Seville studied by PIXE and RBS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 249(1-2), pp.596–600.

Pradell, T. et al., 2013. Analysis of Syrian lustre pottery (12th–14th centuries AD). *Applied Clay Science*, 82, pp.106–112.

Pradell, T. et al., 2012. Composition, nanostructure, and optical properties of silver and silver-copper lusters. *Journal of Applied Physics*, 112(5).

Pradell, T. et al., 2005. Ionic-Exchange Mechanism in the Formation of Medieval Luster Decorations. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(5), pp.1281–1289.

Puglieri, T.S., de Faria, D.L.A. & Cavicchioli, A., 2014. Indoor corrosion of Pb: Effect of formaldehyde concentration and relative humidity investigated by Raman microscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 71, pp.24–29.

Riccardi, M.P., Messiga, B. & Duminuco, P., 1999. An approach to the dynamic of clay firing. *Applied Clay Science*, 15, pp.393–409.

Rice, P.M., 2005. *Pottery Analysis. A sourcebook*, Chicago: The university of Chicago Press.

Rodríguez, J. & Marín, N., Estudio mineralógico de materiales cerámicos encontrados en la villa romana de Loma de Ceres. Establecimiento de sus temperaturas de cocción. *Cuadernos de Prehistoria y Arqueología de la Universidad de Granada*, 12-13, pp.231–235.

Rubio, J. et al., 2008. Application of Raman and FTIR spectroscopy to the study of ceramic glazes. *Qualicer*, pp.183–186.

Salomon, J. et al., 2008. Ion-beam analysis for cultural heritage on the AGLAE facility: impact of PIXE/RBS combination. *Applied Physics A*, 92(1), pp.43–50.

Scaccia, S. et al., 2002. Thermoanalytical investigation of iron phosphate obtained by spontaneous precipitation from aqueous solutions. *Thermochimica Acta*, 383(1-2), pp.145–152.

Schultz, L.G., 1964. Quantitative Interpretation of Mineralogical Composition from X-ray and Chemical Data for the Pierre Shale. Geological Survey Professional Paper, 391-C, pp.C1–C31.

Schwedt, A., Mommsen, H. & Zacharias, N., 2004. Post-Depositional Elemental Alterations in Pottery: Neutron Activation Analyses of Surface and Core Samples. *Archaeometry*, 46(1), pp.85–101.

Shelach, G., 2012. On the invention of pottery. *Science*, 336, pp.1644–1645.

Shoval, S., 2003. Using FT-IR spectroscopy for study of calcareous ancient ceramics. *Optical Materials*, 24(1-2), pp.117–122.

Silvestri, A., Molin, G. & Salviulo, G., 2005. Archaeological glass alteration products in marine and land-based environments: morphological, chemical and microtextural characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(16-17), pp.1338–1349.

Sitarz, M., 2011. The structure of simple silicate glasses in the light of Middle Infrared spectroscopy studies. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(6), pp.1603–1608.

Sitarz, M., Handke, M. & Mozgawa, W., 2000. Identification of silicoxygen rings in SiO<sub>2</sub> based on IR spectra. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 56A(9), pp.1819–23.

Szalóki, I., Braun, M. & Van Grieken, R., 2000. Quantitative characterisation of the leaching of lead and other elements from glazed surfaces of historical ceramics. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15(7), pp.843–850.

Tournié, A., Ricciardi, P. & Colomba, P., 2008. Glass corrosion mechanisms: A multiscale analysis. *Solid State Ionics*, 179(38), pp.2142–2154.

Trindade, M.J. et al., 2010. Firing tests on clay-rich raw materials from the Algarve basin (Southern Portugal): study of mineral transformations with temperature. *Clays and Clays Minerals*, 58, pp.188–204.

Trindade, M.J. et al., 2009. Mineralogical transformations of calcareous rich clays from Algarve, Portugal. *Applied Clay Science*, 42, pp.345–355.



Tschegg, C., 2009. Post-depositional surface whitening of ceramic artifacts: alteration mechanisms and consequences. *Journal of Archaeological Science*, 36(10), pp.2155–2161.

Valor Piechotta, M., 1987. Algunos ejemplos de cerámica vidriada aplicada a la arquitectura almohade. In *II Congreso de Arqueología Medieval Española*. Madrid, pp. 194–202.

Woodruff, S.L. et al., 1999. The effects of biofilms on chemical processes in surficial sediments. *Freshwater Biology*, 41(1), pp.73–89.

Zhou, G. et al., 2004. Sonochemical synthesis of aragonite-type calcium carbonate with different morphologies. *New Journal of Chemistry*, 28, pp.1027–1031.

## Capítulo 5

### Conclusiones generales

El estudio realizado sobre los fragmentos de morteros de revestimiento, pinturas murales y cerámicas vidriadas de diferentes excavaciones del Real Alcázar de Sevilla mediante empleo de técnicas de análisis, ha permitido desarrollar las siguientes conclusiones:

1. Los fragmentos de mortero de revestimiento del Patio de Banderas, a pesar de tratarse de dos grupos de morteros datados en periodos muy diferentes s. I a.C – s. I d.C. los romanos, y s. XI - XII los islámicos), están elaborados con materiales de la misma naturaleza, certificándose el uso de cal como el aglutinante empleado en todas las muestras analizadas en combinación con agregados correspondientes a áridos de río de los rellenos de la depresión del Guadalquivir. No obstante, a nivel de tecnología de producción se observaron diferencias significativas, que sugieren un declive del conocimiento sobre la fabricación de morteros de cal a lo largo del tiempo. La mezcla más esmerada de los componentes del mortero, el menor contenido en cal y la selección más cuidada de la granulometría del árido pone de manifiesto un proceso de elaboración más cuidado por parte de los romanos, dando lugar a morteros menos porosos y de mayor densidad, pero más permeables por el mayor porcentaje de macroporos en su estructura (*objetivos generales 1, 2 y 3 para morteros de revestimiento y objetivo general 4*).
2. La paleta de pigmentos identificados en las pinturas murales romanas del Patio de Banderas se localiza dentro de la gama cromática empleada en la antigüedad, y son los habitualmente encontrados en otras villas romanas. Se ha identificado el uso de calcita, dolomita, aragonito, tierra verde, azul egipcio, negro de humo, cinabrio y amarillo y rojo ocre, además de una amplia gama cromática dada por la hematita: naranja, marrón, púrpura y violeta, que demuestra el amplio conocimiento de los artistas romanos sobre los pigmentos ocre y sus diferentes tonalidades. La presencia de cinabrio en algunos de los fragmentos es una

minoría entre todos los pigmentos identificados, así esta paleta cromática, aunque amplia, puede describirse como una paleta austera con pigmentos comunes y económicos, que podría estar en consonancia con el carácter público de la edificación romana a la que pertenecen (edificio con estancias pintadas) y su funcionalidad comercial y de almacenamiento, que no requeriría de una decoración especialmente lujosa. Por su parte, la pintura mural islámica de este mismo emplazamiento contrasta con la amplia paleta romana, mostrando una paleta dicromática a base de rojo (hematita) y blanco (calcita) (*objetivos generales 1, 2 y 3 para pintura mural*).

3. Se verifica por primera vez el empleo conjunto de la DRX, la FRX y la espectroscopia de reflectancia visible (FORS) como una metodología adecuada para identificar la mayor parte de los pigmentos presentes en estas pinturas. Los resultados sugieren aplicar primero la espectroscopia de reflectancia visible y la FRX, y donde haya dudas aplicar otras técnicas complementarias, ya que esta combinación de técnicas presenta ciertas limitaciones que pueden ser compensadas por el empleo de técnicas de análisis como la DRX, muy útil para identificar mezclas de pigmentos y los diferentes pigmentos blancos de naturaleza carbonatada empleados (*objetivo general 5*).
4. Se pone de manifiesto la variedad y heterogeneidad del conjunto de cerámicas vidriadas relacionadas con el Real Alcázar de Sevilla y su historia. La composición química elemental de las pastas cerámicas revela un posible origen de importación para un pequeño grupo de los fragmentos cerámicos analizados y para el resto, el empleo de arcillas magras locales características de la zona de Sevilla. La variedad de fases presentes en las pastas se asoció a diferentes tratamientos térmicos y sus diferencias en composición al uso final asociado al fragmento cerámico (mesa, cocina, almacenaje). Se identifica también una evolución en las técnicas decorativas y una mejora en las técnicas de fabricación como lo demuestra el incremento en la homogeneidad de los vidriados a lo largo del tiempo. Cu, Co y Sb se asocian a coloraciones, verdes, azules (aparecen después del siglo XIII) y amarillas, y Mn y Fe a coloraciones negras (*objetivos generales 1, 2 y 3 para cerámicas vidriadas*).
5. Movilización de grandes cantidades de fósforo en el suelo del Alcázar como parte responsable de la alteración identificada en algunos vidriados caracterizada por la presencia de una capa iridiscente y muy fina sobre el vidriado a base de carbonatos y fosfatos de calcio y plomo (*objetivo general 6*).
6. Los resultados obtenidos mediante la aplicación de técnicas de haces de iones (PIXE y RBS) sugieren un origen local y un origen de importación (Oriente Medio) para los lustres de los siglos XIV y XI respectivamente, a partir del

estudio de su composición y distribución de los elementos en las distintas capas que conforman su estructura, al mismo tiempo que favorece la integridad de las piezas analizadas (*objetivo general 7*).

7. Se demuestra la complementariedad de las distintas técnicas analíticas empleadas en el estudio de los distintos materiales objeto de esta tesis doctoral.

# **SUMMARY**

# Chapter 1

## Introduction

The Real Alcazar of Seville is one of the most emblematic Spanish medieval architectural monuments. Its history is linked to the history of Seville, reflecting the own development of the city over time.

The Real Alcazar of Seville has its origin in the evolution of the ancient Roman Hispalis and the Visigothic Spali occurring during the High Middle Ages. The Real Alcazar started taking its palatial fortress aspect after the Islamic conquest of Seville in 712 (**figure 1.1**) (Álvarez Palenzuela 2008). The Ummayyad dynasty crumbled in the early 11<sup>th</sup> century, and smaller independent states emerged called Taifas or Mulllûk-al-tawâ'if (independent Muslim kingdoms in the Iberian Peninsula). The Seville Kingdom was one of the new states. Taifa kings (Abbasid dynasty) ruled the powerful and large Taifa of Sevilla (Ta'ifat-u Ishbiliyyah) between 1023 and 1091. It is in this period when the first enclosure of the Real Alcazar was constructed (Almagro 2007; Tabales Rodríguez 2013).

In the 12th century, after the Almoravid occupation, the Almohads came from North Africa to halt the advance of the Christians, making Seville the capital of the Empire of Al-Andalus (1148-1232). During this time, the city enjoyed a period of splendor, and an enlargement of the enclosure of the Real Alcazar and the building of new palaces were done. The Christian conquest of Seville in 1248 marked the beginning of reforms responsible for the current configuration of the Real Alcazar. Nowadays, very few remains of the Islamic palatine construction have been preserved (Almagro 2007; Tabales Rodríguez 2013).

In recent years, the most novel contributions to the knowledge of the primitive Alcazar and its Islamic origin have been achieved through the application of the most innovative archaeological methodologies (Almagro 2007). In this respect, it must be highlighted the work of archeologists (Miguel Angel Tabales' team) during the

excavation of different sites of the Real Alcazar (Tabales Rodríguez 2000; Tabales Rodríguez 2001a; Tabales Rodríguez 2001b; Tabales Rodríguez 2002; Tabales Rodríguez 2003; Tabales Rodríguez 2006; Tabales Rodríguez 2012). During these excavations, significant amounts of archaeological materials (ceramics, coins, mortars, wall painting ...) were recovered. As part of these researches on the Real Alcazar, much of these materials have been studied from an archeological (Mora Vicente 1999; Oliva Alonso 1999; Valle & Tabales Rodríguez 1999; Huarte Cambra 2002; García Vargas & Maestre 2010) and a scientific point of view (Tabales Rodríguez et al. 2002; Robador et al. 2005; Durán Benito et al. 2007; Duran, Perez-Rodriguez, et al. 2011). However the scientific production in this area is scarce and represents a research field that still needs to be developed.

A deep characterization of a representative selection of different types of material recovered from archaeological excavations of several sites of the Real Alcazar is present in this PhD dissertation. Three groups of materials were analysed in this work: covering mortars, mural paintings and glazed ceramics. These materials belong to two of the most important periods occurred in the enclosure of the Real Alcazar: Roman and Islamic domination.

Throughout this PhD dissertation a comprehensive study of these materials is developed. A wide range of analytical techniques were employed, including optical microscopy, scanning electron microscopy coupled to a X ray dispersive energy probe, mid-infrared, Raman and visible reflectance spectroscopy, portable and conventional X-ray fluorescence and X-ray diffraction, thermal analyses and mercury intrusion porosimetry.

The main novelty of this research work is the use of the Ion Beam Analysis techniques (particle induced X-ray emission (PIXE) and Rutherford backscattering spectroscopy (RBS)) for glazed ceramic analysis, and the combined use of X-ray fluorescence and X-ray diffraction with fiber optic visible reflectance spectroscopy (Vis - FORS) for the study of Roman wall paintings.

## **1.1. General objectives**

The main objectives of this PhD dissertation are:

1. Material characterization of covering mortars, mural paintings and glazed ceramics from different archaeological sites of the Real Alcazar by the application of complementary techniques.

2. Provide information regarding to manufacturing techniques employed by Romans and Islamic for processing the different types of materials, as well as to their origin and location whenever possible.
3. For each materials group, a comparative study between samples of different periods to identify the changes in compositional and production techniques over time.
4. Study of physic and mechanical properties of covering mortars necessary for the future development of new restoration mortars compatible with the original ones.
5. Feasibility study of the combined use of vis-FORS and portable XRF-XRD for identification of pigments employed in Roman wall paintings, applied for the first time in this work.
6. Study of the alteration layers of glaze ceramic fragments that provides information about the degradation processes during burial time.
7. IBA techniques application to the study of luster decorated ceramics in order to characterize its layer structure distribution (depth resolution) in a completely non destructive way.



## Chapter 2

# **Materials characterization and microstructural study of Roman (1<sup>st</sup> century BC - 1<sup>st</sup> century AD) and Islamic (11<sup>th</sup> - 12<sup>th</sup> century) mortars and stuccoes from the *Patio de Banderas* in the Real Alcazar of Seville**

### 2.1. Introduction

Among historic building materials lime mortar has been the most widely used. Even if building with pozzolanic or hydraulic mortars first appeared in Greece, the Romans were the ones who perfected and developed techniques to better process this material, both in its aerated and hydraulic forms, and used it extensively in different types of construction (Norman 1971).

The study of ancient mortars is of utmost importance in providing valuable information about their production technology and past intervention, and in guaranteeing the conservation of ancient monuments. Moreover, the design of new materials for their restoration, from both functional and aesthetic points of view, requires a detailed knowledge of the original construction materials and physical and mechanical properties (Gotti et al. 2008; Duran et al. 2008; Goldsworthy & Zhu 2009; Sánchez-Moral et al. 2010). However, the study of these properties is limited because of the characteristics of the samples extracted from the historical buildings. The direct application of existing standardized methods is rarely possible (Drdácký 2007; Magalhães & Veiga 2009).

Recent studies carried out on Roman wall paintings have shown, in most cases, that they were created in agreement with production recipes recommended by classical

authors (Millán Sañudo 2011). Vitruvius remarked in his treatise on architecture that before applying the final colour layer, a strong and robust wall coating composed of seven layers should be built (Vitruvius 1999). However, supports became much less complex as the period of Roman domination elapsed, and provincial practices hardly reached the perfectionism of metropolitan art. Investigations on Hispano-Roman paintings have revealed an average value of layers generally reducing to three (Abad Casal 1982; Guiral Pelegrín & San Nicolás Pedraz 1998)

Admiration, emulation, assimilation and continuation of the classical Roman art during the Umayyad Caliphate can be recognized (Kühnel 1945; Kühnel 1965). Although the implementation of a new religion required a change in architectural space, old and traditional wall painting techniques were still in use (Ettinghausen & Grabar 1987). Emulating Roman techniques, the Arabs added several layers of lime and sand as an aggregate over the tapial, adobe, brick or stone walls, to protect them. Similarly to Roman parietal techniques, Arabic mortars suffered a clear deterioration in quality and layer thickness over the centuries of Islamic rule (Orihuela Uzal 1995; Bosworth 1996; Rallo Gruss 2003).

## **2.2. Objectives**

The purpose of this study was to carry out a detailed chemical and mineralogical characterization and a microstructural study of the different layers that constituted the support of the roman and Arabic wall painting fragments discovered in the excavations of the Patio de Banderas in the Real Alcazar Palace of Seville. In all the samples studied, two different layers were recognized. An internal layer, which we have called 'mortar' ('M'), was used to bind the components and cover the wall and to level the surface. On it, an uppermost or external layer was deposited, which we have most specifically called 'stucco' ('E'), on which the final pigment layer (wall painting) was added. Stucco or render is a material used as a decorative durable coating for external walls, the composition of which is similar to that found in mortars.

This study provides useful information about the materials and traditional knowledge used in the manufacture and application of lime mortars and stuccoes by Romans and Arabs in the Iberian Peninsula - its contribution to the investigation of the Arabic ones is particularly important. In addition, a comparative study on mortars and stuccoes from both historical periods was performed. This work also provides conservators and restorers with guidelines on the materials necessary to carry out accurate repairs to mortars and stuccoes for the preservation of the ancient structures.

## 2.3. Materials and methods

### 2.3.1. Materials

The Roman mortars and stuccoes studied in this work belong to a large Roman building that was constructed from 60 to 30 BC and remodeled from AD 15 to 30 (**figure 2.17**). Its functionality is not certain, but its skeleton, which is characterised by wide compartmentalized rooms, and its location near the Guadalquivir River, suggest that its use could be related to the administration and commercial tasks of the port. In the 11th century, a Visigoth (post-Roman civilization) religious complex was destroyed and a number of buildings and streets belonging to an Arabic suburb were built in the vicinity of the present Catholic Cathedral (ancient mosque) (**figure 2.18**). The Arabic mortars and stuccoes were found in the southern part of this suburb, which corresponded to a domestic complex consisting of a garden (labelled 'i' in **figure 2.18**), possibly a kitchen ('ii' in **figure 2.18**) and at least three large rooms ('iii' in **figure 2.18**) (Tabales Rodríguez 2010).

Eleven fragments (containing both mortar and stucco) from the Roman period (denoted by 'R') and three from the Arabic period (denoted by 'I') were investigated (**tables 2.2 and 2.3**). Visual examination of the samples allowed us to recognize two different layers in each one, containing mortar and stucco, as mentioned above (**figure 2.20**). The thickness of the stucco layer was approximately 1 mm for all Roman samples and approximately 5 mm in the case of the Arabic ones. Whenever possible, these two layers were mechanically separated using a scalpel and studied separately.

### 2.3.2. Methods

A complete characterization of these ancient samples was achieved by using conventional laboratory techniques complemented by the use of nondestructive portable XRD–XRF equipment designed and constructed in the C2RMF (Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France) laboratory at the Louvre Museum.

The portable XRD–XRF apparatus used in the present work is based on a 4 mm beam from a copper anode X-ray source (700  $\mu$ A and 40 kV), which was impinged on the fragments at an angle of 10°. A two-dimensional imaging plate detector was used to collect the XRD signal, while XRF elemental analysis was performed with a silicon drift detector (SDD) (Pagès-Camagna et al. 2010). Conventional XRD was performed using a Panalytical diffractometer, model X'Pert Pro MPD and a Panalytical spectrometer model AXIOS for conventional XRF. Thermoanalytical studies were

performed using a simultaneous DTA/TG STD Q600 TA under air and N<sub>2</sub> flow at temperatures up to 1000°C at a linear heating rate of 10°C min<sup>-1</sup>. Material characterization of the samples was completed by a mineralogical study with a petrographic microscope model Leica DMLP (polarized light microscope). Petrographic observation was also employed to investigate the binder-to-aggregate ratio of the samples. Comparison charts for the visual estimation of the modal proportion of minerals in rock (Terry & Chilingar 1955) were used as a reference for this purpose. The morphology of the different components of the mortars and stuccoes was observed with a HITACHI S-4800 scanning electron microscope

Grain-size analysis was performed after solvating the mortar and stucco samples with an acid solution (HCl:H<sub>2</sub>O 1:1) to remove lime employed as a binder. The grain-size distributions of the aggregates were determined by using sieves measuring 0.045 mm, 0.160 mm, 0.200 mm, 0.320 mm, 0.420 mm, 0.595 mm, 1 mm and 2 mm. In determining whether a well-graded aggregate packs with a high density, the Fuller's curve was used as a good target (Fuller & Thompson 1907).

Determination of compressive strength was performed according to the standardized test UNE EN 196:1 adapted to the particularities of the mortars samples. The adaptation consisted on the decrease of the probe size (**figure 2.21**) and modification of the rupture operating conditions from those established by the standardized test (**table 2.4**).

Finally, the bulk density, total porosity and pore-size distribution of the mortar samples were determined by mercury intrusion porosimetry (MIP). The measurements were carried out using a Quantachrome Poremaster Porosimeter, with a pressure range between 0.22 and 28,185 psi.

## 2.4. Results and discussion

### 2.4.1. Petrographic study

Calcite was characterised as the binder employed in all of the samples analysed, thus revealing the use of mortars and stuccoes based on lime technology by both civilizations studied. In addition, petrographic microscopy showed the use of rock fragments (quartzite, mica schists) and isolated grains of quartz, feldspars, pyroxene and micas in both groups of samples— both Arabic and Roman (**figure 2.22. a-e**). The mineralogical composition of the aggregates, combined with their subrounded shape, and an elongated shape in some cases, suggested their local origin: sand from the

filling materials of the Guadalquivir River's depression (Galán et al. 1989; Salvany et al. 2001; Abad et al. 2005; Juárez Badillo & Rico Rodríguez 2005; Garofano et al. 2014). The presence of lump lime (**figure 2.22.b**) suggested an insufficient mixture between the lime binder and the aggregates and an improper slaking of quicklime during the manufacturing process of the Arabic mortar (lime located inside the lump is non-reactive). Petrographic observations also revealed the presence of organic fibres (straw) in the Arabic mortars (**figure 2.22.f**).

Visual estimates of the binder-to-aggregate ratio in thin sections of the samples were also carried out. The Arabic stucco layers matched the chart value corresponding to about 30 vol% crystal and lithic fragments as aggregate, while the mortar layers showed an aggregate content above 50% (approximately 60–65%). The aggregate content in the Roman samples was estimated to be 70–75% in the mortar layers and slightly higher than 50% in the stucco ones (**table 2.5**). The binder-to-aggregate ratios estimated by petrographic observation were very similar to those obtained by acid attack and also by TG (**table 2.5**), thus maintaining the same carbonate content trend observed in the mortar and stucco layers using the different techniques. Although, visual guides have been widely used in geology as a systematic technique for estimating percentages of minerals in rocks, several variables could influence its reliability of visual estimates of grain abundance (Allen 1956; Dennison & Shea 1966). Thus, whenever possible, supplementary techniques should be employed to obtain more precise information.

#### 2.4.2. X rays diffraction

Results obtained from conventional X-ray powder diffraction did not show significant differences between the stucco and mortar layers for each of the samples. Similarly, no remarkable differences were found between the Roman and Arabic fragments (**figure 2.23**). The main phases detected were calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) and quartz ( $\text{SiO}_2$ ), together with other compounds found in lower proportions, such as dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), mica minerals (mainly illite,  $2\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{SiO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , whose principal diffraction peak was located at  $2\theta = 8.8^\circ$ ) and feldspar minerals (mainly anorthite,  $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ , although albite,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , was also detected).

The results obtained by the portable XRD system agreed with those derived from the powder diffraction technique, except for those pertaining to mica and albite, which were only detected by the latter. Portable XRD gave also information about texture and grain size was also obtained, thanks to the continuous rings that appeared due to the superposition of the reflections of the grains of the different components (**figure 2.24**). Spotty rings were produced by coarse grained mineral phases, and continuous rings were produced by fine-grained mineral phases (Rodríguez-Navarro 2006;

Rodriguez-Navarro et al. 2006; A Duran et al. 2010; Eveno et al. 2010). As shown in **figures 2.24.a and 2.24.c**, the quartz rings had a different shape (spotty) and colour (yellow–green) from those of calcite (smooth and pink), the former showing higher intensity values. Thus, the results seemed to indicate that the particle size of quartz was larger than that of calcite.

#### 2.4.3. X rays fluorescence

X-ray diffraction technique is usually complemented by elemental chemical analysis. A portable and a conventional XRF instrument were employed for these purposes. Both techniques revealed the presence of calcium and silicon as the major elements in both the Arabic and Roman mortar samples. These results were consistent with those obtained by XRD, in which calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) and quartz ( $\text{SiO}_2$ ) appeared as the main crystalline components of the fragments studied. Quantitative analyses by conventional XRF (**tables 2.6 and 2.7**) showed MgO content < 1% associated to the presence of small amount of dolomite. Low contents of  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_3$  ruled out the presence of mica, potassium feldspars, smectites and sodium carbonate (Martínez et al. 2011).

XRF results showed very similar composition in all the samples analysed, but with differences in the percentage of each oxide according to the dosing of the individual components of each mortar sample.

#### 2.4.4. Scanning electron microscopy

SEM provided excellent images of the morphology of the quartz aggregates, calcite crystals (**figure 2.25.a**) and clay minerals and other components (**figures 2.25.b and 2.25.c**). Residual organic matter (straw) was also observed in Arabic mortar fragments (**figure 2.25.d**). The literature describes how the Arabs used straw as an additive to improve the flexibility of their mortar pastes (Ontiveros-Ortega et al. 1999).

#### 2.4.5. Thermal analysis

The mass loss between 600°C and 1000°C shown in the TG curves was used to calculate the carbonate content of the samples. On average, the Roman mortar samples showed a calcium carbonate content of 22% and an aggregate content of 78% while the Roman stucco samples had higher carbonate content, reaching an average value of 43% (**table 2.5**). The Arabic fragments followed the same tendency and showed a higher amount of calcium carbonate in stucco layers (57% on average) than in mortar

layers (29%) (**table 2.5**). The amounts of binder used by the Arabs to construct the mortar and stucco layers were, respectively, 7% and 14% higher than those used by their Roman counterparts (**figure 2.26**). Binder and aggregates should be mixed in the right proportion to produce mortars with good workability, durability and strength (Eckel 1928; Cowper 2000).

In the acid attack study, the calcium carbonate content of the different fragments was calculated from the samples' mass loss (measurements before and after acid attack of the samples). The average calcium carbonate content was slightly different, especially among the Arabic samples, from those obtained by TG (**table 2.5**). The difference between the results for the two techniques was approximately 10%, which could be attributed to random measurement errors.

H<sub>2</sub>O mass loss between 200 and 600°C due to the chemically bound water of hydraulic compounds were also detected following the TG graphs (**table 2.8**). The small amounts of H<sub>2</sub>O mass loss indicated by TG in all the samples analysed (< 4%) support the presence of a 'lime-based' calcite binder and the lack of a strong pozzolanic cementitious system (H<sub>2</sub>O content > 8%).

#### 2.4.6. Particle-size analysis

Particle-size distribution is critical in determining the properties of mortars. The aggregates should vary widely in size and be evenly distributed, so that spaces between large grains are filled with smaller ones. Therefore, the aggregates will be packed tightly, creating high-density mortars (Holmes & Wingate 1997; De la Torre 2003).

The aggregate distribution curves for Arabic mortars and stuccos appeared above Fuller's curve from the sieves measuring 0.2 mm to 2 mm, indicating an excess of fine grains (**figure 2.28.a and 2.28.b**). Thus, the aggregate size distribution of the Arabic fragments appeared to be far from that of aggregates that pack with a high density. On the contrary, the Roman stucco layers showed very well-graded aggregates; their particle-size distribution curves practically matched Fuller's reference curve (**figure 2.28.c**). The Roman mortar layers also presented a satisfactory aggregate size distribution. In these samples, the excess fine aggregates in samples filtered through sieves measuring from 0.595 mm to 2 mm was partially offset by coarse particles in samples filtered through smaller sieves (from 0.045 to 0.42 mm) (**figure 2.28.d**).

The bulk density results obtained by mercury intrusion porosimetry (MIP) were in accordance with the trends revealed by the grain-size distribution of aggregates (**table 2.9**). The Roman mortar samples showed higher bulk densities (average = 1.69 g cm<sup>-3</sup>)

than the Arabic ones ( $1.49 \text{ g cm}^{-3}$ ). This agreed with the better aggregate size distribution identified for the Roman mortar samples, which was closer to that of aggregates that pack tightly with a high density, as determined by Fuller's curve.

#### 2.4.7. Pore structure analysis

The results regarding total porosity—also revealed by MIP tests—are presented in **table 2.9**. These data were in good agreement with those for bulk density, showing, as expected, that the Arabic mortars were more porous than the Roman ones: average values of 38.1% versus 32.2%, respectively.

The pore-size distribution of mortar samples was also studied by MIP (figure 2.29). In the case of the MIP technique, pores are classified as either macro- and micropores according to size, and the limit between them is set at a ratio of  $7.5 \text{ }\mu\text{m}$  (Pellerin 1980). The MIP results showed that the Arabic mortars possessed a porous structure mainly composed of micropores (the porous volume was mostly in the pore diameter range of  $0.1\text{--}1.5 \text{ }\mu\text{m}$ ) (**figure 2.29.a**). In contrast with the Arabic mortars, for which the maximum volume intruded corresponded to a radius of approximately  $1.5 \text{ }\mu\text{m}$ , the Roman samples exhibited a clear bidispersion of maxima at approximately  $1.5$  and  $20 \text{ }\mu\text{m}$ , indicating higher heterogeneity (**figure 2.29.b**).

The influence of the binder-to-aggregate ratio on the porosity of mortars is fairly well known. Generally, the higher the sand content in relation to the amount of binder, the higher the porosity will be (Hayen et al. 2001). According to this relationship and the results obtained for the binder-to-aggregate ratio (**table 2.5**), the porosity values of the Roman mortars should be higher than those of the Arabic ones. These data do not agree with those derived from MIP because the porosity values of the Roman samples are partially offset by their better grain-size distribution, which is closer to that of aggregates that pack with a high density.

Because covering mortars constitute a large percentage of the surface of many buildings, for several reasons, they play a key role in building decay (Duffy et al. 1993). The porosity of mortars strongly affects their performance, as it is closely linked to mechanical properties and vapour permeability (Brown et al. 1993). For cementitious materials, it is well known that both total porosity and pore-size distribution determine permeability, and that only pores with diameters greater than a specific value contribute significantly to permeability (Mehta & Manmohan 1980) and therefore to durability. In this sense, the results of the MIP study indicate that more permeable mortars were produced in the city of Seville during Roman times than during the period of Islamic rule.



#### 2.4.7. Compressive strength study

Many experimental results have confirmed that an acceptable prediction of strength can be obtained by using total porosity. As a general trend, strength has been found to decrease with increasing porosity (Fernandez et al. 2013).

Results of compressive strength test (adaptation of the European normalized test UNE EN 196:1) are presented in **table 2.10**. Roman and Arabic mortars showed similar values, although slightly higher for the latter. According to literature, hydraulic mortars show compressive strength values higher than 9 MPa, thus all of the mortars samples from the Patio de Banderas analysed in this work can be considered as mortar with low hydraulicity character (Robador et al. 2010). These results agree with those of DTA/TG, where the small amounts of H<sub>2</sub>O mass loss indentified in all the samples analysed (< 4%) support the presence of a ‘lime-based’ calcite binder and the lack of a pozzolanic activity.

In mortars with the same components, its resistance is expected to decrease with increasing porosity (Moropoulou et al. 2003). However, a clear relationship between maximum compressive strength and total porosity of the mortars analyses in this work was not observed. Compressive strength also depends on the proportion of aggregates present, so that the higher the content is, the percentage of large pores increase (macropores) causing a decrease of strength values (Rodríguez 2003). Thus, although Roman mortars are less porous, its highest percentage in macropores causes a slight resistance decrease (**table 2.10 and figure 2.31**).

## 2.5. Conclusions

The results obtained by XRD, XRF and petrographic microscopy revealed that calcite was the binder used in all the samples analysed (the builders prepared a lime putty, which carbonated to form calcite), which was combined with aggregates based on river sand from the filling materials found in the depression of the Guadalquivir River. The transformation of raw materials was minimal and limited to the screening or elimination of certain sand fractions. This was particularly evident in the case of the Roman samples, in which the aggregate fraction was mainly composed of highly stable sand, such as quartz and rock fragments of quartzite.

The lime binder-to-aggregate ratios estimated by thermal analyses (DTA/TG) showed that higher amounts of lime were employed during the Arabic period, both in mortar

and stucco layers. These results were confirmed by the mass loss measurements performed after acid attack, as well as by petrographic observation.

The particle-size distribution of the aggregates revealed clear differences between the Roman and Arabic fragments. Roman stucco and mortar samples showed very well-graded aggregates; their particle-size distribution curves practically matched Fuller's curve. On the contrary, an excess of fine aggregate, which was only partly offset, was detected in all of the Arabic mortar samples analysed. These results were verified by petrographic microscopy, which also revealed the presence of lump lime in Arabic mortar samples. These latter results indicated an insufficient mixing of raw material during the manufacture of Arabic mortars and suggested a decline in knowledge about lime mortar technology over time. The most adequate particle-size distributions of the aggregates identified in the Roman fragments correspond to higher-density and lowerporosity mortars than the Arabic mortars, as was confirmed by mercury intrusion porosimetry. MIP also provided useful information about the pore-size distribution presented in the different samples studied: the Arabic mortars have a porous structure dominated by micropores, whereas the Roman ones possess a certain balance between micropores and macropores.

## Chapter 3

# **Nature and colour pigments characterization of Roman (1<sup>st</sup> century BC - 1<sup>st</sup> century AD) and Arabic (11<sup>th</sup> - 12<sup>th</sup> century) mural paintings from the *Patio de Banderas* in the Real Alcazar of Seville**

### 3.1. Introduction

Natural earths and minerals have been used as pigments since prehistoric times. They have been found in works of art everywhere and in any historical period due to their availability, high coloring capacity, and stability (Genestar & Pons 2005).

The techniques used by the Romans to cover and paint walls are of great interest to many researchers. In recent years, several studies have been carried out on Roman wall paintings in Italy, France, England and Spain (Siddall 2006; A. Duran, Jimenez De Haro, et al. 2010; Duran, Perez-Rodriguez, et al. 2011). Contemporary written sources (Vitruvius 1999; Pliny the Elder 1968) provide valuable information on the preparation and application of lime, mortars and pigments, and on the fresco paint technique. Pigments were applied when the walls were still damp. In Hispanic monuments with Islamic iconography, evidence of painted fresco decorations has been found; however, this type of artwork has not been widely studied from a scientific point of view (Rallo Gruss 2003; Duran, Perez-Rodriguez, et al. 2011). The palette of ornamentation of Islamic buildings is dichromatic (usually red and white), and its design is geometric and repetitive. As a result, this type of ornamentation is a rapid method of decoration (Manzano et al. 2000; Rallo Gruss 2003; Duran, Perez-Rodriguez, et al. 2011).

The application of physicochemical analysis techniques for identification of the nature of the pigments employed to create the decorations, for instance wall paintings, is crucial for deep understanding of artistic materials, manufacturing techniques and conservation methodology (Mazzocchin et al. 2003; Mazzocchin et al. 2004; Appolonia et al. 2009; Aguayo et al. 2011; Duran, Perez-Rodriguez, et al. 2011; Garofano et al. 2011; Moretto et al. 2011; Corso et al. 2012; Cheilakou et al. 2014).

At present, many analytical techniques are available for this purpose, which provide accurate results from low sampling. However, in the field of cultural heritage, the objects under study are often precious and unique works of art. Thus, to maintain the artistic value of the work, destructive sampling is minimised (Bacci 1995; Duran, Perez-Rodriguez, et al. 2011), and non-invasive techniques such as X-rays fluorescence (XRF), Raman and Fourier Transformation Infrared (FTIR) spectroscopy, and Fiber Optics Reflectance Spectroscopy (FORS) are often performed (Perardi et al. 2003; Appolonia et al. 2009; Duran, Perez-Rodriguez, et al. 2011; Cheilakou et al. 2014). Recently, novel equipment for the in situ analysis of artwork has been developed. In particular, since each technique suffers from some limitation, devices that combine two different techniques in the same system have been produced to guarantee completed characterization of the pigments (Appolonia et al. 2009). Moreover, only a few portable X-ray diffraction (XRD) systems for phase identification are currently available (Duran, Perez-Rodriguez, et al. 2011).

### **3.2. Objectives**

The identification and study of the pigments used in the Roman and Arabic wall paintings discovered in the archaeological excavations of the Patio de Banderas can provide art historians precise information on the techniques used in the creation of the work itself, and can provide conservators and restorers with guidelines on the materials necessary for conservation. Integrated physico-chemical investigations were carried out on wall painting fragments to obtain useful information on the techniques and materials used by the Romans and Arabs. In addition, a comparative study on the pigments from both historical periods was performed. The present work is one of the first one devoted to the study of both Roman and Arabic wall paintings discovered in Seville.

The paintings were analysed using two different methodologies based on the combination of several techniques: (a) FTIR and micro-Raman spectroscopy, and (b) portable vis-FORS and XRF-XRD laboratory equipments. This study attempts to establish the combination of analysis techniques, mostly non-destructive, as an appropriate methodology for the determination of crystalline phases and elemental

chemical composition that allow the complete characterization of the pigments. In this respect, it is the first time that mural paintings were analysed by the combined use of vis-FORS and XRD portable techniques.

### 3.3. Materials and methods

During excavation of part of the Patio de Banderas carried out in 2010, several fragments of Roman and Arabic wall painting were discovered. A selection of eleven samples from the Roman epoch and three of the Arabic period were investigated (**tables 2.2 and 2.3**). These fragments are the same one, previously studied in the chapter two of this doctoral dissertation focused on the analysis of mortars and stuccoes for supporting the final colour layer of these paintings. The Roman fragments were dated between the 1<sup>st</sup> century B.C. and 1<sup>st</sup> century A.D., while the Arabic ones dated back to the 11<sup>th</sup> - 12<sup>th</sup> century. In this chapter, the characterization of the pigments employed in these Roman and Arabic painting by the exclusive use of micro-Raman and FTIR spectroscopy was raised.

The dispersive integrated Horiba Jobin-Yvon Lab- Ram HR 800 high resolution Raman spectrometer was employed for recording the Raman spectra directly on the fragments. Lasers emitting at 532.1nm (green) and at 784.6nm (red) were used. An optical microscope was coupled confocally to the Raman spectrometer, so point analyses were performed. FTIR spectra were collected using a Jasco FT-IR-6200 FV spectrometer (DTGS detector). KBr was mixed with powder samples for performing these experiments.

The recovery in the 2012 archaeological campaign in the Patio de Banderas of a large number of wall paintings from the Roman period, gave the opportunity to gain more in-deep knowledge of the colour palette used in the Roman wall decoration at this site. From the great number of fragments recovered (**figure 3.1**), a selection of pieces was made, and it was guided by the colours observed on the surface of the paintings. 29 wall painting fragments were analysed in this work (**table 3.3**). These fragments appeared also related to the large Roman building remains located at the Patio de Banderas, so as before, these Roman painting were also dated the 1<sup>st</sup> century B.C. and 1<sup>st</sup> century A.D.

For the characterization of the pigments present in these samples, X-ray techniques (XRD–XRF equipment designed and constructed in the C2RMF) were used in combination with FORS.

The portable XRD-XRF apparatus used in the present study is based on a 4-mm beam from a copper anode X-ray source (700 mA and 40 kV), which impinges on the coloured surface of the mural painting fragments at an angle of 10° (Pagès-Camagna et al. 2010). A 2-dimensional imaging plate detector was used to collect the XRD signal. Free software FIT2D (FIT2D software) was used to transform the 2-dimensional images into standard 1-dimensional XRD diagrams. XRF elemental analysis was performed with a Silicon Drift Detector. The distance from the sample to the detector was set to 2.5 cm, and light elements were not detected due to the strong absorption of air between the specimen and the detector (Duran, Perez-Rodriguez, et al. 2011). FORS analysis was carried out with a portable Ocean Optics model USB 4000 - FL spectrophotometer. The instrument is equipped with a couple of optic fibers and a halogen source lamp Ocean Optics model HL-2000. For proper positioning of fibers on the samples, a device head was used with a 45° configuration to avoid specular reflectance. The surface to be analysed keeps constant the sample-to-probe distance (about 4 cm) (**figure 3.3**). The analysed area is a spot with a diameter of 2 mm.

### 3.4. Results and discussion

3.4.1. Roman and Arabic mural paintings (2010 archaeological campaign). Pigments characterization by spectroscopy techniques

#### 3.4.1.1. Raman spectroscopy

Two different pigments were detected by micro-Raman spectroscopy in the Roman red colored fragments. Bands assigned to hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (227, 245, 294, 409, 610  $\text{cm}^{-1}$ ) were observed in the sample R5 (Burgio & Clark 2001; Edreira et al. 2003). Vermilion ( $\text{HgS}$ ) was the pigment identified thanks to the appearance of its characteristic Raman bands at 257, 290, and 347  $\text{cm}^{-1}$  in the sample R10 (**figure 3.4.a**). The cinnabar ( $\text{HgS}$ ) mines usually used by Romans were Spanish, so we suspected that vermilion detected had natural origin (A. Duran, Jimenez De Haro, et al. 2010). On the contrary, only hematite was identified in the red-colored zone of the Arabic fragment A1 (**figure 3.4.b**). Raman bands corresponding to goethite (287, 303, 398, 469  $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\text{FeOOH}$ ) were detected in the Roman yellow sample R2 (**figure 3.4.c**). Hematite and goethite are the most common natural materials employed as pigment.

The Raman spectra from Roman black sample R14 showed broad Raman bands centered near 1325 and 1592  $\text{cm}^{-1}$  (**figure 3.4.d**). This typical band's shape corresponds to an amorphous carbon-based black pigment (Burgio & Clark 2001; A. Duran, Jimenez De Haro, et al. 2010; Duran, Franquelo, et al. 2011), which indicates

that the pigment was obtained from a vegetable origin rather than from the incineration of bones or ivory. Raman bands corresponding to calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) at 277, 710, and  $1083\text{ cm}^{-1}$  (Aliatis et al. 2010) were observed in the experiments on white zones from both Arabic and Roman samples, revealing this compound as responsible for white coloration.

#### 3.4.1.2. FTIR spectroscopy

Results by FTIR agreed with those derived from micro-Raman method, but they also allowed us to distinguish the presence of other compounds forming part of the ochre pigments' composition. Bands associated with clays (hydroxyl ions:  $3695$ ,  $3648$ ,  $3617$ , and  $3418\text{ cm}^{-1}$ ), water ( $3185\text{ cm}^{-1}$ ), and aluminosilicate and silicate groups ( $1032\text{ cm}^{-1}$ ) were detected in red samples R5 and R10 and in yellow sample R2 (**figure 3.5.a**). Hematite was recognized by the presence of absorption bands at  $798$ ,  $535$ , and  $\approx 470\text{ cm}^{-1}$ , and goethite was recognized by bands at  $912$  and  $798\text{ cm}^{-1}$  (Edreira et al. 2001; Genestar & Pons 2005). Natural iron oxides/oxyhydroxides used as pigments are usually mixed with clay minerals forming ochre pigments (A. Duran, Castaing, et al. 2010).

Mixtures of pigments were also revealed. In addition to red ochre, vermilion was detected by FTIR in R10. Bands at  $1143$  and  $1032\text{ cm}^{-1}$  and one at  $1092\text{ cm}^{-1}$  were observed (Hein et al. 2009) (**figure 3.5.b**). Bands of hematite ( $534$  and  $472\text{ cm}^{-1}$ ) were identified together with goethite in the sample R2.

Roman sample R12 was characterised by FTIR. Green earth, the most frequent green pigment used in Roman wall painting, was suspected due to the detection of absorption bands assigned to celadonite ( $\text{K(Mg,Fe,Al)}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) ( $3601$ ,  $3556$ ,  $3531$ ,  $1106$ ,  $1075$ ,  $962$ ,  $799$ , y  $683\text{ cm}^{-1}$ ) and glauconite ( $\text{K(Fe,Al)}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) ( $3615$ ,  $3531$ ,  $979$ , y  $962\text{ cm}^{-1}$ ) (Aliatis et al. 2009) (**figure 3.5.c**). Glauconite usually shows poorly resolved bands and weaker features than celadonite (Aliatis et al. 2009). Bands corresponding to calcite at  $2514$ ,  $1797$ ,  $1429$ ,  $874$ , and  $712\text{ cm}^{-1}$  were detected in all the samples analyzed (calcite is the base component of mortars) but with higher intensity in the white areas from Arabic and Roman fragments, where calcite acts as a white pigment.

### 3.4.2. Roman mural paintings (2012 archaeological campaign). Nature and colour pigments characterization

#### 3.4.2.1. White colour

White colour appeared decorating 19 of the 29 wall painting fragments. Although, XRF showed Ca as the main element in all the white areas analysed, XRD revealed the presence of different carbonated mineral phases as the component responsible for the white colour (**table 3.5**). In all the white colour areas, calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) and quartz ( $\text{SiO}_2$ ) were detected, together with dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) in sample M20, aragonite ( $\text{CaCO}_3$  orthorhombic form) in M37, M39, M67, M86 and M91 samples, and by both in samples M140 and M148 (**figure 3.6**).

Although in Roman times, a wide variety of white pigment was known (Pliny the Elder 1968; Delamare 1983; Vitruvius 1999), the most common white pigments identified in Roman wall paintings correspond to the different crystalline forms of calcium carbonate, that means calcite from limestone and aragonite usually from crushed mollusk shell (Siddall 2006). Some authors have also identified the presence of magnesium and calcium carbonate (dolomite) as common mineral in some limestone (Fuchs & Béarat 1997). Calcite is mainly used for white colour that underlies the rest of the decoration, and aragonite for decorative stripes and to clarify other pigments with which appears mixed (M20 green and black, and M140 purple).

The characterization of these pigments by the exclusive use of visible reflectance spectroscopy (vis-FORS) is not possible due to the absence of characteristic absorption bands (Oltrogge 2008; Appolonia et al. 2009; Boselli 2010; Aceto et al. 2014). White colour almost produces total reflection of the incident visible radiation. Calcite, dolomite and aragonite reflectance spectra showed similar relatively flat line shape with high reflectance values (**figure 3.8**). Chromatic characterization of all white sample showed low  $a^*$  values and slightly higher for  $b^*$  that result in a visual sensation of a yellowish white (Edreira et al. 2003) (**figure 3.9**). Only M39 white color showed higher  $a^*$  and  $\lambda_D$  (dominant wavelength) (16.5 and 603.47 respectively) approaching to the red zone of the spectrum (**table 3.6**). The layer of white colour in this fragment was so thin, that its hue was influenced by the red colour layer underneath.

#### 3.4.2.2. Black colour

Black colour appeared in fragments M20, M57, M114, M115 and M174 decorating partially or completely the surface of the samples. Black pigments are also very difficult to characterize by the only use of visible reflectance spectroscopy due to this colour corresponds to the total absorption of the incident visible radiation. The reflectance curves of black pigments were characterised by flat and low reflectance values (Boselli 2010) (**figure 3.10**). Chromatic characterization showed black colour values near to the achromatic point ( $a^*$ ,  $b^*$  = 0) and low values of luminosity ( $L^*$ ) characteristic of the achromatic stimulus (Edreira et al. 2003; Garofano et al. 2011) (**table 3.7 and figure 3.9**).



XRD analysis in black areas only indicated the presence of calcite, quartz and, in some cases, others pigments from the layer underneath (**table 3.8 and figure 3.11**).

In Roman times, the most common black pigment was the carbon black, a pigment based on coal from burning wood or other organic materials. XRD did not allow the clear identification of the black pigment employed due to the low concentration of the pigment and/or its amorphous nature. This evidence coupled with the fact that XRF did not show the presence of P in any of the sample (black bone is ruled out) suggested the use of carbon based pigment for these paintings.

#### 3.4.2.3. Blue colour

Blue colour appeared only in 3 of the 29 fragments analysed in this work, specifically in fragments M18, M56 and M57. Portable XRD clearly detected the presence of calcite and cuprorivaite ( $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ) in these blue areas. XRD results were consistent with XRF technique which revealed Ca and Cu as major elements (**figure 3.12 and table 3.9**).

The cuprorivaite is a mineral scarce in nature, however it is known by Egyptologists and scientific of heritage to correspond to the chemical structure accepted for the Egyptian blue pigment (Romani et al. 2010). This pigment was first synthesized in 2500 B.C. in Egypt during the Fourth Dynasty (Restrepo Baena 1996; Aliatis et al. 2010). Because of the possibility of artificial synthesis, the use of the Egyptian blue spread quickly throughout the Mediterranean countries until the end of the Roman Empire when its manufacturing technology was lost (Pages-Camagna & Colinart 2003).

Chromatic values matched with those expected for this pigment;  $b^*$  negative,  $a^*$  close to zero, and values of  $\lambda_D$  in the blue region (**table 3.10 and figure 3.9**) (Edreira et al. 2001; Pages-Camagna & Colinart 2003; Edreira et al. 2003). Meanwhile, reflectance spectra(**figure 3.14**) were characterised by two maximum reflection peaks at about 460 and 725 nm and an absorption band at 629 nm (Pages-Camagna & Colinart 2003; Aceto et al. 2014).

#### 3.4.2.4. Green colour

Different hues of green colour appeared decorating 9 wall painting fragments (M20, M53, M54, M55, M96, M101, M119, M121 and M132). Roman artists had a great knowledge of green pigments including malachite (basic copper carbonate,  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) and green earth used since Egyptian times, and verdigris (copper acetate,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) introduced by Greeks as one of the first artificial pigments

created from copper corrosion in acidic medium (Singer et al. 1954; Eastaugh et al. 2004; Siddall 2006). For green colour, Roman also employed Egyptian blue mixed with yellow ochre (Mazzocchin et al. 2003). Of these pigments, green earth appears as the most common green pigment in Roman wall paintings (Edreira et al. 2003; Siddall 2006).

Green earth was considered as an austere pigment and it was used as a cheap substitute for the florid pigment *chrysocolla* or malachite (rare and expensive material). Green earth is mainly consisted of two minerals; glauconite ( $(K(Fe,Al)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2)$ ) and celadonite ( $(K(Mg,Fe,Al)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2)$ ). Both are clay minerals (mica); layer structure of aluminosilicates dopped with  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $K^+$  and other ions. Sometimes chlorite minerals have also been detected as a component of the green earth pigment. These minerals are naturally associated to glauconite and particularly to celadonite, but it could be also intentionally added (Edreira et al. 2003; Mazzocchin et al. 2004). Chlorites are silicoaluminates of K, Ca, Na, Fe and Mn very stable, whose Fe base favored a wide variety of colours by a simple baked (Vázquez de Ágredos Pascual 2009).

Results of XRD and XRF revealed that the green colours used in the wall paintings from the Patio de Banderas can be classified into three different groups, all of them characterised by the use of green earth as the pigment responsible for the colour.

- Green earth I (glauconite and/or celadonite + chlorite + Cr)

Most of the green colours analysed (M53, M54, M55, M119 and M121) belonged to this group. By XRF Ca and Fe appeared as the major elements, together with K, Cr, Mn, Ti traces and also Sr in some cases (**table 3.11**). These data suggest the presence of green earth and agreed with those of XRD. In dark green hue of fragments M53, M55, M119 and M121, XRD revealed the presence of glauconite and/or celadonite and chlorite (figure 3.15), while in light green hue of fragment M53, M54, M55 and M121 only calcite and quartz were detected (**figure 3.16 and table 3.11**). Although XRD results differed, XRF gave the same qualitative composition in both hues within the same fragment. This suggests that to create the light green hue, Roman artists employed the same pigment used for dark green, but just in a smaller percentage, that prevent it from being detected by XRD which detection limit is approximately 5%.

Verona green earth pigment is a specific type of green earth known and used in Roman times. This pigment consists essentially in celadonite from basaltic rock as well as being the only green earth leading Cr in its composition. The presence of Cr in this type of green earth suggest the use of Verona green earth as one of the green pigment employed in the wall paintings from the Patio de Banderas. However, the use of complementary analysis techniques, like FTIR spectroscopy or high resolution

XRD synchrotron radiation, is required to confirm the use of this pigment by the identification of the main mineral celadonite (A. Duran, Jimenez De Haro, et al. 2010). XRD does not differ between glauconite and celadonite because their crystal structures are very similar, and therefore so are their diffraction patterns.

- Green earth II (glauconite and/or celadonite)

In this group there is only one wall painting fragment, which corresponds to M96 (**table 3.12**). XRD revealed the presence of glauconite and/or celadonite, but not chlorite (**figure 3.18**) and Cr was not detected by XRF (**figure 3.19**). These results suggest again the use of green earth, but this time with a different origin to the green earth of the previous group.

- Green earth I or II + cuprorivaite

This group consists of green colour M20, M101 and M132 where XRD identified glauconite and/or celadonite and also cuprorivaite (**table 3.13 and figure 3.20**). Roman artists used Egyptian blue with green earth to increase the luminosity of the final colour (Bugini & Folli 1997). XRF showed the presence of Cr only in green colour M101. This result suggested the use of both types of green earth described above (**table 3.13 and figure 3.21**).

Chromatic values of green colour are shown in **table 3.14** and represented in the  $a^*$   $b^*$  chromatic plane (**figure 3.9**).  $\lambda_D$  values for all samples appeared near 570 nm corresponding to the yellow-green region of the visible spectrum. These data agreed with negative  $a^*$  values (green) and positive and relatively high  $b^*$  values (yellow). Green colour M20 and M132 showed lower  $b^*$  values probably due to the presence of cuprorivaite. Green colour reflectance spectrum of all the samples analysed showed a maximum reflectance at  $\approx 560$  nm located between two minimums values (absorption maximums) at approximately 400 nm and 750 nm, and a shoulder at  $\approx 490$  nm (**figures 3.22 and 3.23**). These reflectance features are characteristic of the green earth pigments (Cheilakou et al. 2014). Vis- FORS technique confirms the use of this green pigment in the Roman wall paintings from the Patio de Banderas. Reflectance spectra of green colour M20, M101 and M132 suggest the presence of cuprorivaite by a slightly absorption band at 630 nm and by an increase in reflectance in the red region of the spectrum (**figure 3.24**).

#### 3.4.2.5. Yellow colour

The identification of Fe by XRF as one of the main components in yellow colour of fragments M20, M37, M54, M68, M81, M86, M96, M148, M179 and M181, indicated

the use of Fe oxy-hydroxides based pigment (**table 3.15**). The absence of As and Pb ruled out the use of pigment such as PbO (massicot or litharge) and As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (orpiment) used as yellow pigment during Roman times (Mazzocchin et al. 2003; Siddall 2006). Portable XRD confirmed XRF results by showing goethite as the crystalline phases responsible for yellow colour in all the fragments except for M54 and M179 where the low concentration or low crystallinity of the mineral prevent its identification by this technique (**figure 3.25**).

In nature, usually Fe oxy-hydroxides and Fe oxides appear mixed with clay minerals (kaolinite, illite, smectite, etc.) These mixtures called ochre pigments have been used since ancient time (Hradil et al. 2003; Duran, Perez-Rodriguez, et al. 2011; Garofano et al. 2011). Although the chemical composition of ochre pigments is basically the same, one of the factors that defines its coloration it is the nature of the iron oxide (chromophore) presents. Thus, dark red is richer in hematite,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, while yellow ochre mainly contains hydrated Fe oxides, goethite,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O ó  $\alpha$ -FeOOH (Genestar & Pons 2005).

XRD also showed the presence of hematite (in low proportion) in yellow colour of samples M20, M37 and M181 (**figure 3.25**). Hematite appears to have been added intentionally to create the desired hue as verified chromatic characterization (**table 3.16 and figure 3.9**). Chromatic characterization of these yellow color showed higher  $a^*$  and  $\lambda_D$  values, indicating contribution of red colour to the final hue. Reflectance spectra confirmed the use of yellow ochre by Romans to create the yellow decoration of the wall painting from the Patio de Banderas. Reflectance spectra showed the characteristic reflectance feature of this pigment: sigmoid shape, inflection point at 540-550 nm (**table 3.17**) and two absorption bands at approximately 640 nm and 900 nm (**figures 3.26 y 3.27**) (Paz Rebollo San Miguel 2011; Aceto et al. 2014).

#### 3.4.2.6. Red colour

Red colour, together with green, white and yellow, is one of the most widely colour used in Roman wall paintings of the Patio de Banderas. Red colour appears decorating the fragments M37, M39, M56, M86, M91, M101, M106 (dark and light hue), M112, M114, M115, M119 and M148. XRF results showed the presence of Fe as one of the major elements in most of the red areas analysed, and Hg and S in fragments M39, M86 and M148 (**table 3.18**). The identification of these elements suggested the use of Fe oxide and mercury sulfide as the pigments employed for this coloration. These results were corroborated by the identification of cinnabar (HgS) and hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by portable XRD (**table 3.18 and figure 3.28**).

Red ochre pigment, in both natural and artificial (roasted) form, was widely used by Roman artists. Its artificial manufacture was already known by Pliny based on the calcination of yellow ochre that produced the elimination of water and the formation of anhydrous Fe oxide at relatively low temperatures (260-280 °C) (Pomiès & Menu 1999; Ruan et al. 2002; de Faria & Lopes 2007). Cinnabar was considered a valuable pigment by Romans (Pliny the Elder 1968). It was the only bright red pigment known in that period. Pliny and Vitruvius, in their treatises, called this pigment minium referring to the Spanish high quality cinnabar from the Sisapo mines (current Almadén) (Mazzocchin et al. 2008; Duran, Perez-Rodriguez, et al. 2011). Due to its high cost, cinnabar was usually adulterated by the addition of various materials like minium, red ochre or crushed bricks to lower the pigment price (Pliny the Elder 1968) or to create a specific hue (Báez Aglio & San Andrés Moya 2003). This practice was observed in the wall painting fragment M86 from the Patio de Banderas, where XRD detected the presence of minium in low proportion (**figure 3.28**).

Chromatic values of the red colours from the wall paintings of the Patio de Banderas showed positives and relatively high  $a^*$  and  $b^*$  values, and always  $a^* > b^*$  (**table 3.19 and figure 3.9**). It is interesting to note that  $a^*$  and  $L^*$  appeared higher for cinnabar than for red ochre (Oltrogge 2008). The reflectance spectra of these red pigments have in common a sigmoid shape with an inflection point that becomes a maximum when the first derivate of the spectrum is calculated (Aceto et al. 2014). The spectrum shape of the red colour of fragments M39, M86 and M148 and its inflection point at 600 nm, 597 nm and 603 nm respectively matched with the spectral features of cinnabar and confirmed the presence of this pigment in the wall paintings fragments (**table 3.20**). Red ochre spectra showed similar reflectance features to yellow ochre but slightly shifted toward the infrared region: sigmoid shape, inflection point at 585-593 nm (**table 3.20**) and maximum reflectance band at approximately 750 nm (**figure 3.31**) (Cheilakou et al. 2014; Gil et al. 2014).

#### 3.4.2.7. Orange and brown colour

XRF and XRD results reveled the presence of hematite as the pigment employed in all the orange colours (M54, M81, M101, M106 y M179) and brown colours (M44, M53 y M68) analysed (**table 3.21 and figure 3.32**). The absence of As and S in orange colour excluded the use in the parietal decoration of the Patio de Banderas of realgar ( $As_4S_4$ ). The presence of Pb in the orange colour of fragment M106 may be indicative of the use of minium ( $Pb_3O_4$ ) in this decoration. The minium was employed from classic times as a bright reddish-orange pigment (Oltrogge 2008). Nevertheless, XRD did not confirm the use of minimum or hematite as responsible for this colour (**figure 3.33**).

Hematite hue is influenced by its crystallinity degree as well as by the presence of impurities (substitution Fe/Metal in its structure) (Torrent & Barrón 2002; de Faria & Lopes 2007; Forment et al. 2008).

Orange and brown colors differed more clearly in the  $a^*$   $b^*$  chromatic plane (**figure 3.9**). While orange colours presented  $a^*$  and  $b^*$  values that located them between yellow and red colours, brown shades appeared between red colours and the achromatic point.  $L^*$  values are higher for orange than for brown colour (**table 3.22**). In **figures 3.34 and 3.35** reflectance spectra of orange and brown colour are shown. All curves have similar shape to those of red ochre (hematite) discussed in the previous section: positive slope between 550 and 600 nm, maximum reflectance at 750 nm and a smooth absorption band at 850 nm.

#### 3.4.2.8. Purple and pink colour

Purple is the colour that appeared less frequently in Roman wall paintings of the Patio de Banderas. This colour is exclusively identified in fragments M67, M132 and M140. XRF results (Fe as one of the major elements) and XRD confirmed the presence of hematite, once again, as the compound responsible for the purple colour (**table 3.24 and figure 3.36**).

Purple ochre can be found in nature, but it can also be created by thermal treatment of hematite, a process already known since Roman times (Pomiès & Menu 1999; Siddall 2006). Purple ochre was an important pigment because of the lack of this hue pigments (Marshall et al. 2005). Another way to create this hue by Roman was from the mixture of pigments; hematite with Egyptian blue or dyes like alizarin and indigo (Siddall 2006).

Diluting hematite in  $\text{CaCO}_3$  pink colour is obtained (Mazzocchin et al. 2003). This practice was observed in fragment M67. XRD and XRF data suggested the pink colour as a mixture of the two other painting contained in the fragment; hematite-based purple pigment and aragonite-based white pigment (**table 3.24 and figure 3.37**).

The chromatic values were those expected for this reddish purple hue. Relatively high  $a^*$  values were identified and located the purple colours between the red and brown colours analysed (**table 3.25 and figure 3.9**).  $\lambda_D$  values were closed to the red wavelength values of the visible spectrum. Purple colour reflectance spectra purple showed features, shape and inflection point, corresponding to hematite described in previous sections (**table 3.26 and figure 3.38**). Pink colour spectrum showed these same features but attenuated as result of mixing hematite with white pigment (**figure 3.39**).

#### 3.4.2.9. Violet colour

Violet, along with purple is one of the less common pigments of the Roman wall painting of the Patio de Banderas. It appeared only in two fragments; M53 and M119. Despite the shortage of this colour, XRF and XRD data showed two different ways to create it. M53 fragment showed violet colour due to the presence of hematite, while violet of fragment M119 was obtained by mixing red hematite with Egyptian blue as it was deduced by the high Fe content and the presence of cuprorivaite (**table 3.27 and figure 3.40**).

Chromatic values located the violet color analysed on the left of purple hue in the  $a^*b^*$  chromatic plane. This indicated a reduction in the red component in relation to the purple one (**table 3.28 and figure 3.9**). Reflectance spectra showed the hematite reflectance features that confirmed the use of this mineral in violet colour (**figure 3.41**). The presence of cuprorivaite in violet colour of sample M119 was suggested by the accentuated absorption band at 630 nm, and especially by the reflectance increase in the near infrared region above 750 nm (**figure 3.42**).

### 3.5. Conclusions

The study of Roman and Arabic wall paintings from the Patio de Banderas validated the combined use of spectroscopic techniques (FTIR and Raman) to adequately identify the pigments used in these wall paintings.

Red ochre and cinnabar were identified as the red pigments used by Romans in the site of Patio de Banderas. However, in addition to red pigments, a wide variety of colour was also identified in these Roman wall paintings consisted of calcite, yellow ochre, green earth and carbon black. In contrast, Arabic wall paintings were characterised by a dichromatic pallet of pure hematite and calcite as red and white pigments respectively.

Results given by the spectroscopic techniques employed were consistent and necessary for a complete characterization of the pigments. FTIR allowed the identification of clay minerals in ochre pigments and the presence of green earth by the characterization of glauconite and celadonite, while the identification of carbon base black pigment was achieved thanks to Raman spectroscopy.

The second part of this work was focused in the study of the Roman wall paintings of the Patio de Banderas by a new methodology consisted of the combined use of XRF, XRD and Vis-FORS. This research allowed a deeper knowledge of the chromatic

palette used by Roman artist on this site. Pigments identified in the Roman wall paintings of the Patio de Banderas are the pigments usually found in the wall decorations of other Roman villas.

White decoration was characterised by the variety of white colour pigments employed by the Roman artists. XRD enabled to identify three different white pigments: calcite, dolomite and aragonite. Meanwhile, carbon black and Egyptian blue were identified as black and blue pigments respectively. Green earth was the green pigment characterised in all the green decoration analysed. XRD did not differentiate between glauconite and celadonite, however it allowed the identification of chlorite in some of the green colours, which together with Cr detected by XRF in the same samples, suggested the use of Verona green earth. Yellow ochre appeared as the pigment employed in all the yellow decoration. Red ochre was the main pigment used for reddish colour, however cinnabar was scarcely identified. Nevertheless, the Roman colour palette in this archaeological site was characterized by the wide colour range given by hematite: orange, brown, purple and violet, but also red, which showed the great Roman artists' knowledge on the ochre pigments and its hue.

In these wall painting also mixtures of pigments were detected to create the different like violet (red ochre and Egyptian blue) and bluish green (green earth and Egyptian blue).

The study of the Roman wall paintings of the Patio de Banderas has also revealed the combined use of XRD and Vis-FORS as a reliable methodology to identify most of the pigments employed in these pigments. However, this methodology presented certain limitations that may be offset by the use of complementary techniques. XRD was presented in this work as a useful technique for identifying mixture of pigments and carbonate based white pigments (calcite, dolomite and aragonite).



## Chapter 4

# Ceramics from the Alcazar Palace in Seville dated between the 11<sup>th</sup> and 15<sup>th</sup> centuries: composition, technological features and degradation process

### 4.1. Introduction

Several papers have been published on Islamic materials found in the city of Seville (Collantes de Terán & Zozaya Stabel-Hansen 1972; Valor Piechotta 1987; Lafuente Ibáñez 2003). The ceramics studied in this work are dated between the 11th and 15th century and were found during several excavations executed in the enclosure of the Real Alcazar of Seville. Production variants show different forms and decorations, demonstrating a progressive adaptation to the innovations brought by the North African conquerors.

Decoration techniques comprise a great variety of coatings applied to the bodies. The earliest Islamic glazes were made with alkali-lime, then lead was progressively introduced with cassiterite simultaneously added to improve the opacity (Caiger Smith 1991; Mason 2004). Tin glaze ceramics production in the Iberian Peninsula started during the 10<sup>th</sup> century with green and black designs painted on white glazes (the so-called “*verde - manganeso*”), which flourished during the Caliphal period. In al-Andalus, the *cuerda seca* glaze technique appeared in the second half of the same century (10<sup>th</sup>) (Dominguez Bedmar 1987; Castillo Galdeano & Martínez Madrid 1993). In the 12<sup>th</sup> century, green and black ceramic production disappeared, and the *cuerda seca* technique became very popular. Islamic ceramics also appeared decorated with lustre, a metallic appearance decoration resulting from the presence in the glaze of a thin layer containing copper and/or silver nanoparticles (Kingery & Vandiver 1986; Pérez-Arantegui et al. 2001). Lustre pottery appeared around the 11<sup>th</sup> century

(Polvorinos Del Rio et al. 2010); however, few workshops have been found in southern Spain. Meanwhile, 13<sup>th</sup> century and subsequent workshops have been documented (Molera et al. 2001).

Ceramic artefacts can suffer various types of physical and/or chemical alterations during their burial. The presence of secondary mineral phases formed after burial is an important factor in archaeometrical studies of potteries. This presence has consequences on the definition of reference groups because of the possible alteration effect on the original chemical composition (Buxeda i Garrigós et al. 2001; Schwedt et al. 2004), which depends on the characteristics of the environmental conditions after burial (Maritan & Mazzoli 2004). Therefore, in the study of provenance and production technology of archaeological ceramic materials, physical modifications and chemical alteration after burial must be considered.

## 4.2. Objectives

We have two aims in this work: first, to improve the knowledge about the ceramics used in Sevilla Palace from the Muslim times to the Renaissance and, second, to obtain information on the alteration of the glaze of buried ceramics. For the former, we have studied pastes (bodies) and glazes of buried ceramic fragments dated from the 11th to the 15th century that were found during several archaeological excavations in the Real Alcazar of Seville. Two of the samples contain lustre decoration that has been widely studied recently.

## 4.3. Materials and methods

### 4.3.1. Materials

During several archaeological excavations in *Muralla del Agua*, *Patio de Banderas*, *Patio del León*, *Patio de la Montería* and *Patio de las Doncellas* from the Real Alcazar of Seville (**figure 4.1**), a set of glaze-decorated ceramics was discovered. The 29 fragments are shown in **table 4.2**. The ceramic fragments were associated with different uses (tableware, ornamental, cooking and storage), and numerous decoration techniques of coatings applied to the bodies were identified (**table 4.2**).

Ceramic fragment 1117 from the 11<sup>th</sup> century with lustre decorated glaze was previously studied by an arabist, who described the sample by its quality appearance as a fragment from a palatial ware ceramic, most likely belonging to the taifa king al-Mutamid. The fragment has an abbasid Islamic inscription (Kufic) that means “so he dictated...”. Its origin is Cairo, Egypt.

#### 4.3.2. Methods

For the study of these ceramics, a methodology including two sets of analytical methods, invasive and non-invasive, was employed.

##### 4.3.2.1. Invasive analytical techniques

Ceramic samples were acquired from a selection of fragments considered of greatest interest due to the colours or glaze alteration and were examined using a Nikon OPTIPHOT optical microscope. After optical observation, the cross-sections were examined in a HITACHI S-4800 scanning electron microscope. Elemental chemical analyses of the cross-sections were performed using a Link ISIS energy dispersive X-ray (EDX) analyser coupled with the SEM at an accelerating voltage of 20 kV. A Fourier-transform infrared (FTIR) study was performed using a Jasco FTIR-6200. Thermoanalytical studies were performed using a simultaneous DTA/TG STD Q600 TA under air and N<sub>2</sub> flow at temperatures up to 1000°C at a linear heating rate of 10°C min<sup>-1</sup>. Conventional X-ray powder diffraction was performed using a PANalytical diffractometer, model X’Pert Pro MPD. The operating conditions were 40 kV and 40 mA using CuK $\alpha$  radiation.

##### 4.3.2.2. Non-invasive analytical techniques

Grazing incidence X-ray diffraction ( $\Omega=2^\circ$ ) was performed using the same equipment as the conventional XRD to study the surface of some of the fragments. A dispersive integrated Horiba Jobin-Yvon Lab-Ram HR 800 high-resolution Raman spectrometer was employed for recording the Raman spectra.

The elemental composition was determined by PIXE analysis performed directly on fragments with the particle accelerator AGLAE located in the Louvre Palace(Calligaro et al. 2004; Salomon et al. 2008). X-ray emission under 3 MeV protons allows quantitative analysis by PIXE (particle-induced X-ray emission). GUPIX software was used for data processing (Campbell et al. 2010). Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) on lustre-decorated samples was also performed with the AGLAE accelerator. RBS was applied on the lustre areas and on the neighbouring glaze areas for reference under a static beam of 3 MeV  $\alpha$  particles (4He<sup>2+</sup>) with a beam size of approximately 50  $\mu$ m. The simulation code SIMNRA allowed describing the first

micrometres from the surface as a set of discrete layers with variable compositions and thicknesses.

## 4.4. Results and discussion

### 4.4.1. Ceramic bodies

Chemical data obtained by PIXE were treated statistically by cluster analysis. Using a statistical treatment (Iñigo et al. 2014), the ceramic fragments were grouped into four clusters, according to their different chemical composition (**figure 4.2**).

Group 1 (**table 4.3**) has a low CaO concentration (between 1 and 10%) compared with the other ceramic fragments studied in this work. These data suggest that the ceramics are from zones at a distance from the excavation site. Indeed, Seville potteries usually contain a high calcium content due to the local clays rich in CaO ( $\approx 20\%$ ) (Polvorinos Del Rio et al. 2006; Polvorinos Del Rio & Castaing 2010) as observed for the ceramics of groups 2 to 4. Group 2 (**table 4.4**) has the lowest  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content of all the studied ceramic samples, ranging between 11 and 12.5 %. Group 3 (**table 4.5**) had similar concentrations of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (15.13 to 16.16 %) and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (6.75 to 7.01 %). Compared with the other groups, the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents are higher than those of group 2, and the CaO contents are similar to those of group 2.

The last group (**table 4.6**) contains the highest number of ceramic fragments. The CaO percentage (average 16%) is slightly lower than for groups 2 and 3 (average 22 and 20, respectively). The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  percentage is similar to that of group 3. The three groups 2, 3 and 4 exhibited similar compositions with a calcareous matrix, although some differences were observed. The significant quantity of calcium observed in these pieces (between 12 % and 28 % CaO) may be related to the use of marly clays from near Seville to prepare the ceramic bodies.

A mineralogical study using XRD and DTA-TG of the ceramic bodies was performed on a selection of ceramic fragments belonging to different periods and clusters. Estimation of the percentages of the phases was performed using the methods described in the literature (Bradley & Grim 1961; Schultz 1964; Bizcaye 1965; Martin Pozas 1968). Semiquantitative concentrations of the mineral phases present in the samples are listed in **table 4.7**. The phases formed in the bodies depend on the composition of the raw materials but also on the firing conditions.

Ceramic fragment 218 (13<sup>th</sup> century, group 1 in **table 4.3**) does not show the presence of gehlenite ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) or of piroxene (diopside  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  or augite

$\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ ), that is consistent with the low content of CaO for 218 (5 %). This datum suggests the use of raw material with minerals such as kaolin  $(\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{SiO}_{10}))$  in the group 1 ceramics, which have been transformed into amorphous material during the firing and were not treated at high enough a temperature to form new phases like mullite, which requires approximately 1100°C (Matín-Márquez et al. 2009).

In the ceramic body of fragments 638 (13<sup>th</sup> century, group 2) and 110 (12<sup>th</sup> century, group 3), gehlenite did not appear or was present in low concentrations (**figure 4.3.a**). In these ceramics, calcite is present in very low proportion, although the CaO concentrations estimated by PIXE were 13 % and 18 %, respectively, while pyroxenes and feldspars (anorthite  $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$ ) were detected in high concentration (30 % and 20 % and 45 % and 30 %, respectively). The presence of these phases suggests that these ceramics were fired at high temperature, between 900-1000°C.

Ceramic fragment 101 (14<sup>th</sup> century, cluster 3) contained 8.44 % calcite ( $\text{CaCO}_3$ ). In this sample, a high content of gehlenite (20 %) was observed (**figure 4.3.c**). The presence of gehlenite and calcite may indicate that the body was fired at temperatures of approximately 800 °C. Indeed, in CaO-rich ceramics, Ca-silicates minerals, such as gehlenite, start to form at temperatures between 700-800 °C before complete calcite decomposition (Echallier & Mery 1992). The presence of mica (muscovite  $(\text{K,Na})\text{Al}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) in this sample confirms that this ceramic was fired at approximately 800 °C. Belonging to this same group, sample 382 (12<sup>th</sup> century) contained a low proportion of calcite (1.75%) and a very high gehlenite content (30 %), with piroxene also present. In this ceramic fragment, the firing temperature between 800 and 900 °C was responsible for the total transformation of calcite to gehlenite by reaction with silicates but was not sufficient to produce a high proportion of piroxene (5 %).

Ceramic fragments 1050 and 1876 (11<sup>th</sup> century, group 4) contained calcite and gehlenite. However, in these samples, a high percentage of piroxene (30 %) appeared. The presence of this phase confirmed that these ceramics were fired around 900°C, while calcite could be due to contamination of the ceramic fragments when buried in the soil.

#### 4.4.2. Glazes

##### 4.4.2.1. PIXE analyses

The glaze chemical compositions of 15 ceramic fragments determined using PIXE are listed in **table 4.8**.

The results did not reveal a relationship between the lead content, between 30 and 50 % in most of the glazes, and the date or colour of the glazes.  $\text{SnO}_2$  was not present in all the samples, which indicates the use of different glaze manufacturing techniques. In white areas, the high amount of  $\text{SnO}_2$  detected explains this colour by the opacity of the glaze.

Glaze colours are generally due to ions dissolved in a glassy matrix. Cu is associated with the green colour and was detected in the green in CuO concentrations between 1 and 3 %. Detecting Cu in glazes that are not green suggests the presence of a lustre decoration (**table 4.9**) or of a degraded green glaze. Co is associated with blue glazes, Mn and Fe with black colour, and Fe also with brown, melado and yellow. High concentrations of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  detected in some blue and white colours can be attributed to surface contamination of the ceramic during burial or to the paste of the ceramic. Low PbO contents were collected from samples 382 white and 140 blue. The high content of P and Ca observed in some glazes could indicate the presence of calcium and lead phosphates related to glaze alteration

#### 4.4.2.2. SEM-EDX study

The results for the different colours are in qualitative agreement with those obtained by PIXE in **table 4.8**. In all the samples, the glaze layer mainly consisted of Si and Pb, together with small amounts of Ca, Al and Na in some cases, as expected for lead silicate glazes. Other elements were observed depending on the colour of the glaze; however, their distribution was sometimes non-uniform (**figure 4.8**). Spherical particles with high P, Ca and Pb concentration and other ones constituted by Si were observed in samples 1876 and 1898 from the 11th century (**figure 4.9**). This microstructure could be due to the poor manufacturing process of the glazes.

The cross section of sample 328 from the 12<sup>th</sup> century revealed a yellow glaze decorated ceramic. This sample is the only one decorated with this colour. EDX analysis performed in grains using high magnification revealed the presence of Sb in these grains (**figure 4.10**). The use of Sb for yellow colour (lead antimonate) in Islamic ceramics has already been described (Molera et al. 2001).

The presence of Na together with Si and Al in sample 10812 from the 12<sup>th</sup> century, could suggest remains of the fluxing agent (possibly sodium feldspar) employed to manufacture the glaze (**figure 4.11**). This type of un-melted grain is fairly common in ancient ceramic glazes (Gianoncelli et al. 2008). The SEM-EDX study revealed that the glaze homogeneity increased over the centuries.

#### 4.4.3. Alteration of glazes

Altered glazes are characterised by the presence of a thin external layer that gives an iridescent colour (similar to metallic shine) corresponding to limited chemical transformations of the glass materials in contact with the soil of the Alcazar Palace. Sometimes, crusts are developed above the strongly altered zones (**figure 4.12**).

Visual observations revealed alteration layers on ceramic fragments 1876 and 1898 from the 11<sup>th</sup> century; 10812, 328, 382 and 578 from the 12<sup>th</sup> century; 94, 157, 339, and 638 from the 13<sup>th</sup> century; and 27 and 10814 from the 14<sup>th</sup> century. Optical microphotography of the cross-section of the samples revealed a thick glaze layer covered by a very thin layer of yellowish colour corresponding to the iridescent patina (**figures 4.7.c-f**).

These same cross-sections observed under SEM showed the iridescent layer formed by a succession of thin sheets positioned parallel to the surface, a typical structure of a leached layer. Elemental distribution maps obtained by EDX revealed high concentrations of Pb, Ca and P sheets alternating with Si-rich ones together with Al and a small percentage of Pb (**figures 4.13 and 4.14**). Ca and P are considered exogeneous elements originating from the medium in which the ceramics were buried. Thus, the presence of the altered surface appears to result from local rearrangement of elements in the glaze. The iridescent layer is produced by the release of alkaline elements and part of the lead from the glaze lattice (Bouquillon et al. 2007), which triggers the local precipitation of secondary phases and the modification of their structure. This high alteration degree is associated with the presence of Pb carbonates and phosphates and with zones with high Si concentration. Si appears to remain in its original position, whereas Pb migrates to the surface via reaction with P and C. This Si behaviour has been previously described by several authors (Cox & Ford 1993; Silvestri et al. 2005; Doménech-Carbó et al. 2006).

For the FTIR study in transmission mode, the different layers of the altered glazes were analysed independently after a previous manual separation with a scalpel. Absorption bands at 1576-1370 cm<sup>-1</sup>, 880-840 cm<sup>-1</sup> and 745-700 cm<sup>-1</sup> assigned to the vibration modes of the ion [CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> appeared in the superficial crust and iridescent layers. In the analysed spectra, a double contribution is clearly observed in the band of higher intensity of ion [CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>. One of the bands is centred at approximately 1450 cm<sup>-1</sup> and the other at approximately 1385 cm<sup>-1</sup>. This fact would be consistent with the presence of two different types of carbonate: calcium carbonate and lead carbonate (1450 cm<sup>-1</sup> and 1385 cm<sup>-1</sup>, respectively) (Franquelo et al. 2009) (**figures 4.15 and 4.16**). The bands identified in the 562-500 cm<sup>-1</sup> spectral range, associated with bending vibrations of [PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>, clearly demonstrate the presence of phosphates in the surface crust and in the iridescent or metallic appearance layer (**figures 4.15 and 4.16**), and their absence in the glaze layer. IR spectra of the non-altered glaze layer

are characterised by the fundamental vibration frequencies of the  $\text{SiO}_4$  tetrahedral group considered the basic building block of the crystal lattice of all silicates at 1159, 1023 and  $908\text{ cm}^{-1}$  (**figure 4.17**).

Raman spectra obtained on the iridescent layer (**figure 4.18**), the altered zone of the glaze of sample 638 (13<sup>th</sup> century) revealed bands at  $1053\text{ cm}^{-1}$ , which are typical of lead carbonate (Burgio & Clark 2001). The band at  $1329$  and  $1473\text{ cm}^{-1}$  could be attributed to formates, most likely of lead (Puglieri et al. 2014). The degradation of organic compounds, especially by bacteria activity, leads to the formation of formic acid that reacts with the lead of the glaze, producing the formates. Finally, atmospheric  $\text{CO}_2$  transforms these lead formates into cerussite (Duran et al. 2009).

X-ray diagrams obtained by grazing angle incidence performed directly on the iridescent layer in a few microns thickness revealed the presence of cerussite (lead carbonate,  $\text{PbCO}_3$ ), calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), and calcium lead phosphate hydroxide (**figure 4.19**). The characteristic diffraction of the phosphate minerals appeared very broad (**figure 4.19.a**) and, in some samples, shifted to low  $2\theta$  diffractions angles. This phenomenon could be explained by the presence of solid-solution members of varying Ca and Pb composition that appeared together, as observed by SEM-EDX.

When lead is exposed to the environment, a very adherent thin patina formed by insoluble lead salts is formed on the surface of the glaze. In soils, the mobility of phosphorus is related to the presence, regime and chemistry of groundwater (Medrano & Piper 1997; Ann et al. 1999; Pierri et al. 2000; Scaccia et al. 2002), and to bacterial activity (Fredrickson et al. 1998; Brown et al. 1999; Woodruff et al. 1999), which controls the local pH conditions (Nriagy & Dell 1974; Lindsay et al. 1989). The abundance of secondary phosphates in the studied ceramics in this work indicates that considerable amounts of phosphorus were mobilised during burial of the objects. The presence of phosphorus in the soil was first noted by Palmieri (Palmieri 1980), using limited sedimentological studies revealing two high concentration layers at the lowest and highest levels of the deposit. In the latter, he also noted a high concentration of calcium, as was observed in our study. Nevertheless, P observed in some ceramic samples may also have a primary origin -e.g., bone fragments that have been added by the potter to improve the plasticity of the paste- the paste can then act as an important source of phosphates in buried ceramics. In the internal part of some glass studied in this work, especially near the ceramic body, the presence of P and Ca was observed (**figure 4.20**). This fact suggests that this phosphate was added by the potter (Maritan & Mazzoli 2004; Maritan et al. 2009; Fantuzzi 2010).

#### 4.4.4. Lustre decoration



PIXE on lustre glazes (ceramic fragments 1117 and 123) gives composition values very close to those measured on the nearby glazes with no metallic aspect, except for a slight trend for higher concentrations in PbO and CuO and the presence of Ag (**table 4.9**). The latter data indicate that the lustre aspect is related to the presence of copper and silver, as expected (Kingery & Vandiver 1986; Polvorinos Del Rio et al. 2006). Analysis of the lustre ceramics revealed much less Pb content in lustre glaze from the 11<sup>th</sup> century than that from the 14<sup>th</sup> century (**table 4.9**).

Concentration profiles have been obtained by RBS on lustre and on nearby glaze with no lustre (**figure 4.22**). The depth distributions from the surface are expressed by the simulation code in the form of discrete layers with various elemental compositions (**table 4.10**).

In both samples, an un-altered glass layer without Cu or Ag particles was not identified at the surface, contrary to other cases (Polvorinos Del Rio et al. 2006; Polvorinos Del Rio & Castaing 2010). The slope observed in high-energy range of the experimental RBS spectrum of the white glaze indicates the deterioration due to the loss of Pb and Sn at the surface (**figures 4.22.c and 4.22.d**). This alteration does not appear in the regions with lustre, which appears to provide efficient protection against glaze alteration (Pérez-Arantegui et al. 2004; Polvorinos Del Rio et al. 2006).

The method of production of lustre that involves ionic exchange and the subsequent further growth of nanoparticles is known to develop compressive stresses on the glaze, which becomes tougher (Padovani et al. 2003; Pradell et al. 2005). This process makes the lustre-decorated areas more stable and less affected by burial conditions (Pradell et al. 2013). An alternative explanation is that the ionic exchange between Ag/Cu and alkalis yields a highly corrosion resistant glass.

Both cases involve lustre made of Ag and Cu. However, in sample 1117 from the 11th century, RBS reveals total thicknesses of 470 and 710 nm, whereas in sample 123 from the 14th century, the thickness is reduced to 285 nm. This decrease in thickness over time could be considered as an optimisation of the manufacturing process of the lustre.

The higher amount of Ag identified in sample 1117, together with the thickness of its lustre layers of the same order of magnitude as those observed in Fustat (Egypt, Fatimid reign) potteries (Polvorinos Del Rio et al. 2006; Polvorinos Del Rio & Castaing 2010) and in Medina al-Zahra potteries, possibly imported from Iraq (Polvorinos Del Rio et al. 2010), could corroborate the Egyptian origin from the 11th century attributed to this ceramic fragment.

## 4.5. Conclusions

The statistical treatment of PIXE chemical analysis of the ceramic bodies allowed the samples to be categorised into four groups, with one group corresponding to imported ceramics. This group 1 had a low CaO concentration and the highest SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content, suggesting a raw material with a different composition than the material used to manufacture the typical ceramics from Seville. Ceramics from groups 2, 3 and 4 had similar compositions with a calcareous matrix, which could originate from the use of marly clays nearby Seville. The phases present in the ceramic bodies exhibited differences, likely due to different thermal treatments. Differences in the composition were revealed between table and cooking pots and also between table and storage ceramics.

The chemical analysis in most of the glazes by PIXE revealed a PbO content between 29 and 50 %. SnO<sub>2</sub> was not detected in all the samples. These data indicate different and controlled manufacture glaze techniques. Cu, Co and Sb elements are associated with green, blue and yellow colour, respectively. Mn and Fe are elements associated with the black colour. The glaze homogeneity increases over the centuries.

In several samples, a thin external layer with iridescent colour was observed on the ceramic glaze. Elemental distribution maps and EDX analysis indicated a high concentration of Pb, Ca and P in these layers. Studies using X-ray diffraction, Raman and infrared spectroscopy of the superficial layer confirmed the presence of lead carbonates and phosphates. Considerable amounts of phosphorus were mobilised during the burial period of the ceramics.

The results obtained from this in-depth study of ceramic bodies and glazes highlight the great variety of ceramic fragments related to the Real Alcazar of Seville and its history.

Finally, the results obtained indicate that the lustre from the 11<sup>th</sup> century is similar in composition, layer thickness and colour to Middle Eastern (Egyptian, Iraq, ...) lustre, which suggest its imported origin, whereas the lustre dated from the 14th century is similar in colour and composition to regional lustre from Seville workshops.

## Chapter 5

### General conclusions

The study of covering mortars, wall paintings and glazed ceramics from different excavation sites of the Real Alcazar of Seville by the use of a wide number of analytical techniques allowed the establishment of the following findings:

1. Covering mortars fragments from the Patio de Banderas, despite they have been dated from very different periods (1<sup>st</sup> century B.C. - 1<sup>st</sup> century A.D. in the case of Romans mortars, and 11<sup>th</sup> - 12<sup>th</sup> century for the Islamic ones), were composed of materials of the same nature. All the mortar samples studied contain calcite as binder, combined with aggregates based on river sand from the filling materials of the Guadalquivir River's depression. However, differences in production technology features were identified. The Romans used high-quality manufacturing technology, as evidenced by the careful selection of raw materials as well as the adequate binder-to-aggregate ratio and the elevated homogeneity of the mortars and stuccoes. The suitable distribution of aggregate and porous size resulted in higher density values and permeability of Roman fragments than for Arabic ones. Results derived from Arabic samples suggest a decline in technology manufacture over time (*objectives 1, 2 and 3 for covering mortars and objective 4*).
2. Pigments palette identified in the Roman wall paintings of the Patio de Banderas corresponds to those used in antiquity for creating wall decorations, and which were commonly found in other Roman villas. Calcite, dolomite, aragonite, green earth, Egyptian blue, carbon black, cinnabar and yellow and red ochre have been identified. A wide colour range given by hematite (orange, brown, purple and violet) has been also identified, which shows the extensive knowledge of Roman artists on ochre pigments and their different shades. Cinnabar was detected in very few fragments, so the Roman colour palette can be described as wide but austere with common and cheap pigments. These results agreed with the public

nature of the Roman building (building with painted rooms) and its storage functionality which did not require an especially luxurious decoration. The wide Roman palette contrasts with the Islamic palette from the same archaeological site, showing a dichromatic palette based on calcite (white) and hematite (red) (*objectives 1, 2 and 3 for wall paintings*).

3. The combined use of XRD, XRF and vis-FORS was verified as an appropriate methodology for identifying most of the pigments in the Roman wall paintings analysed. Results suggested first to apply vis-FORS and XRF, and in the case of doubts implement other complementary technique such as XRD. XRD appeared to be useful for the identification of mixture of pigments and carbonated white pigments (*objective 5*).
4. A wide variety of glazed ceramics related to the Real Alcazar of Seville and its history was shown. Elemental chemical composition of the ceramic bodies revealed a local origin for most of the sampled analysed (the use of marly clays nearby Seville) although a small group of them could have other origin due to their low CaO content and high SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The crystalline phases identified in ceramic bodies were associated to different thermal treatments. An improvement in the manufacturing techniques was detected by the increase of quality decorative technique and the homogeneity of glaze over time. Cu, Co and Sb were respectively associated to green, blue (appeared after 13<sup>th</sup> century) and yellow, and Mn and Fe to black coloration (*objectives 1, 2 and 3 for glazed ceramics*).
5. Mobilization of large amount of phosphorus in the soil of the Real Alcazar was revealed as responsible for the alteration identified in some glazes. This alteration was characterised by the presence of a very thin iridescent layer over the glazes composed of calcium lead phosphates (*objective 6*).
6. Composition and elements distribution in the different layers forming the lustre were revealed by ion beam analysis techniques (PIXE and RBS). The results suggested a local and import (Middel East) origin for lustre ceramics fragments of the 14<sup>th</sup> century and 11<sup>th</sup> century respectively (*objective 7*).
7. The complementarity of the different analytical techniques employed in this PhD dissertation for the study of archaeological materials is clearly demonstrated.

## References

- Abad Casal, L., 1982. *Pintura romana en España*. Universidad de Sevilla.
- Abad, M. et al., 2005. Respuesta estratigráfica a la transgresión Tortoniense en el Margen Pasivo de la Cuenca del Guadalquivir: datos preliminares. *Geogaceta*, 35, pp.1067–1070.
- Aceto, M. et al., 2014. Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry. *Analytical Methods*, 6(5), p.1488.
- Aguayo, T. et al., 2011. Raman spectroscopy in the diagnosis of the wall painting History of Concepción, Chile. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(12), pp.2143–2148.
- Aliatis, I. et al., 2009. Green pigments of the Pompeian artists' palette. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 73(3), pp.532–8.
- Aliatis, I. et al., 2010. Pigments used in Roman wall paintings in the Vesuvian area. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(11), pp.1537–1542.
- Allen, J.E., 1956. Estimation of percentages in thin sections. Consideration of visual psychology: notes. *Journal of Sedimentary Petrology*, 26(2), pp.160–161.
- Almagro, A., 2007. Los Reales Alcázares de Sevilla. *Artigrama*, 22, pp.155–185.
- Álvarez Palenzuela, V.A., 2008. *Historia de España de la Edad Media*, Ariel Historia.
- Ann, Y., Reddy, K.R. & Delfino, J.J., 1999. Influence of redox potential on phosphorus solubility in chemically amended wetland organic soils. *Ecological Engineering*, 14(1-2), pp.169–180.
- Appolonia, L. et al., 2009. Combined use of FORS, XRF and Raman spectroscopy in the study of mural paintings in the Aosta Valley (Italy). *Analytical and bioanalytical chemistry*, 395(7), pp.2005–13.

Bacci, M., 1995. Fiber optics applications to works of art. *Sensor and Actuators B*, 29, pp.190–196.

Báez Aglio, M.I. & San Andrés Moya, M., 2003. Cinabrio y bermellón. historia de su empleo y preparación. *Pátina*, 12, pp.155–172.

Bizcaye, P.E., 1965. Mineralogical and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geological Society of American Bulletin*, 76, pp.803–832.

Boselli, L., 2010. *Non-invasive spectroscopy study of 19th century artist's materials*. Università degli Studi di Ferrara.

Bosworth, C.E., 1996. The Spanish Umayyads. In *The new Islamic dynasties*. New York: Columbia University Press, pp. 11–13.

Bouquillon, A. et al., 2007. Des glaçures Renaissance au cristal moderne. Comportement du plomb dans les verres altérés. *L'Actualité Chimique*, 312-313, pp.40–46.

Bradley, G.W. & Grim, R.E., 1961. Mica clay minerals. In G. Brown, ed. *X ray Identification and Crystal Structure of Clay Minerals*. London: Mineralogical Society.

Brown, D.A. et al., 1999. Precipitation of iron minerals by a natural microbial consortium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(15), pp.2163–2169.

Brown, P.W. et al., 1993. Porosity/permeability relationship. In D. M. Roy et al., eds. *Concrete microstructure, porosity and permeability*. Washington, DC: Strategic Highway Research Program, National Research Council, pp. 43–75.

Bugini, R. & Folli, L., 1997. Materials and makings techniques of Roman Republican wall paintings (Capitolium, Brescia, Italy). In H. Bearat et al., eds. *Roman Wall Painting: Materials, Techniques, Analyses and Conservation., Proceedings of the International Workshop*. Fribourg: Institute of Mineralogy and Petrology, Fribourg University, pp. 121–130.

Burgio, L. & Clark, R.J., 2001. Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57(7), pp.1491–1521.

Buxeda i Garrigós, J., Kilikoglou, V. & Day, P.M., 2001. Chemical and Mineralogical Alteration of Ceramics from A Late Bronze Age Kiln At Kommos, Crete: the Effect On the Formation of A Reference Group. *Archaeometry*, 43(3), pp.349–371.

Caiger Smith, A., 1991. *Lustre Pottery*, New York: New Amsterdam Books.

Calligaro, T. et al., 2004. Review of accelerator gadgets for art and archaeology. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 226(1-2), pp.29–37.

Campbell, J.L. et al., 2010. The Guelph PIXE software package IV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(20), pp.3356–3363.

Castillo Galdeano, F. & Martínez Madrid, R., 1993. Producciones cerámicas en Bayyana. In A. Malpica Cuello, ed. *La cerámica altomedieval en el Sur de Al-Andalus*. Granada: Universidad de Granada.

Cheilakou, E., Troullinos, M. & Kouli, M., 2014. Identification of pigments on Byzantine wall paintings from Crete (14th century AD) using non-invasive Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FORS). *Journal of Archaeological Science*, 41, pp.541–555.

Collantes de Terán, F. & Zozaya Stabel-Hansen, J., 1972. Excavaciones en el palacio almohade de La Buhayra (Sevilla). *Noticiario arqueológico hispánico*, (1), pp.221–260.

Corso, G. et al., 2012. Characterization of pigments and ligands in a wall painting fragment from Liternum archaeological park (Italy). *Journal of separation science*, 35(21), pp.2986–93.

Cowper, A.D., 2000. *Lime and lime mortars*, Shaftesbury, Dorset: Donhead.

Cox, G.A. & Ford, B.A., 1993. The long-term corrosion of glass by ground-water. *Journal of Materials Science*, 28(20), pp.5637–5647.

Delamare, F., 1983. Les peintures murales de l'acropole de Lero. Etude physico-chimique et colorimétrique des rouges et des violets d'hématite ou histoire d'ocres. *Revue d'Archéométrie. Bulletin de Liaison du Groupe des Méthodes Physiques et Chimiques de l'Archéologie Rennes*, (7), pp.85–98.

Dennison, J.M. & Shea, H.J., 1966. Reliability of visual estimates of grain abundance. *Journal of Sedimentary Petrology*, 36(1), pp.81–89.

Doménech-Carbó, M.-T. et al., 2006. A Study on Corrosion Processes of Archaeological Glass from the Valencian Region (Spain) and its Consolidation Treatment. *Microchimica Acta*, 154(1-2), pp.123–142.

Dominguez Bedmar, M., 1987. Madinat al Mariyya, estudio preliminar de las cerámicas aparecidas en sus atarazanas. In *Segundo Congreso de Arqueología medieval española*. Madrid, pp. 569–76.

Drdácký, M.F., 2007. Testing of historic mortars on non-standard small size specimens. In L. Binda, M. F. Drdácký, & B. Kasal, eds. *In situ evaluation and non-destructive testing of historic wood and masonry structures*. Praha.

Duffy, A.P., Cooper, T.P. & Perry, S.H., 1993. Reporting mortars for conservations of historic stone building in Trinity College, Dublin. *Materials Structure*, 26, pp.302–306.

Duran, A. et al., 2010. A thermal study approach to Roman age wall painting mortars. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 99, pp.803–809.

Duran, A., Perez-Rodriguez, J.L., et al., 2011. Analytical study of Roman and Arabic wall paintings in the Patio De Banderas of Reales Alcazares' Palace using non-destructive XRD/XRF and complementary techniques. *Journal of Archaeological Science*, 38(9), pp.2366–2377.

Duran, A., Jimenez De Haro, M.C., et al., 2010. Determination of Pigments and Binders in Pompeian Wall Paintings Using Synchrotron Radiation - High-Resolution X-Ray Powder Diffraction and Conventional Spectroscopy - Chromatography. *Archaeometry*, 52(2), pp.286–307.

Duran, A., Franquelo, M.L., et al., 2011. Forgery detection on an Arabic illuminated manuscript by micro-Raman and X-ray fluorescence spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(1), pp.48–55.

Duran, A. et al., 2008. Study by thermal analysis of mortars belonging to wall paintings corresponding to some historical buildings of Sevillian art. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92(1), pp.353–359.



Duran, A. et al., 2009. Study of degradation processes of metals used in some artworks from the cultural heritage of Andalusia, Spain. *Revista de Metalurgia*, 45(4), pp.277–286.

Duran, A., Castaing, J. & Walter, P., 2010. X-ray diffraction studies of Pompeian wall paintings using synchrotron radiation and dedicated laboratory made systems. *Applied Physics A*, 99(2), pp.333–340.

Durán Benito, A. et al., 2007. Color study of Mudejar paintings of the pond found in the Palace of “Reales Alcázares” in Seville. *Color Research and Application*, 32(6), pp.489–495.

Eastaugh, N. et al., 2004. *The Pigment Compendium: A Dictionary of Historical Pigments*, Amsterdam: Elsevier.

Echallier, J.C. & Mery, S., 1992. L'évolution minéralogique et physico-chimique des pâtes calcaires au cours de la cuisson: expérimentation en laboratoire et application archéologique. In S. Mery, ed. *Sciences de la terre et céramiques archéologiques: expérimentations, applications*. Cergy-Pontoise: Institut géologique Albert-de-Lapparent.

Eckel, E.C., 1928. *Cements, limes and plasters—their materials, manufacture and properties*, New York: John Wiley & Sons, Inc.

Edreira, M.C. et al., 2001. Roman wall paintings characterization from Cripta del Museo and Alcazaba in Mérida ( Spain ): chromatic , energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopic , X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopic analysis. *Analytica Chimica Acta*, 434, pp.331–345.

Edreira, M.C. et al., 2003. Spectroscopic analysis of roman wall paintings from Casa del Mitreo in Emerita Augusta, Mérida, Spain. *Talanta*, 59(6), pp.1117–39.

Ettinghausen, R. & Grabar, O., 1987. The Umayyads and their art. In *The art and architecture of Islam*. New Haven, CT: Yale University Press, pp. 650–1250.

Eveno, M., Duran, A. & Castaing, J., 2010. A portable X-ray diffraction apparatus for in situ analyses of masters' paintings. *Applied Physics A*, 100(3), pp.577–584.

Fantuzzi, L., 2010. La alteración posdeposicional del material cerámico. Agentes, procesos y consecuencias para su preservación e interpretación arqueológica. *Revista Electrónica de Arqueología*, pp.25–27.

De Faria, D.L. a. & Lopes, F.N., 2007. Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them? *Vibrational Spectroscopy*, 45(2), pp.117–121.

Fernandez, J.M. et al., 2013. Influence of nanosilica and a polycarboxylate ether superplasticizer on the performance of lime mortars. *Cement and Concrete Research*, 43, pp.12–24.

Forment, F., Tournié, A. & Colomban, P., 2008. Raman identification of natural red to yellow pigments : ochre and iron-containing ores. *Journal of Raman Spectroscopy*, 39, pp.560–568.

Franquelo, M.L. et al., 2009. Comparison between micro-Raman and micro-FTIR spectroscopy techniques for the characterization of pigments from Southern Spain Cultural Heritage. *Journal of Molecular Structure*, 924-926, pp.404–412.

Fredrickson, J.K. et al., 1998. Biogenic iron mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by a groundwater bacterium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(19-20), pp.3239–3257.

Fuchs, M. & Béarat, H., 1997. Analyses physico-chimiques et peintures murales romaines à Avenches, Börsingen, Dietikon et Vallon. In H. Bearat et al., eds. *Roman Wall Painting. Materials, Techniques, Analysis and Conservation. Proceedings of the International Workshop*. Fribourg: Institute of Mineralogy and Petrology, Fribourg University, pp. 35–61.

Fuller, W. & Thompson, S.E., 1907. The laws of proportioning concrete. *Transactions of the American Society of Civil Engineers*, 1053, pp.67–143.

Galán, E. et al., 1989. Caracterización y origen de las facies glauconítica de la Cuenca del Guadalquivir. *Estudios Geológicos*, 45, pp.169–175.

García Vargas, E. & Maestre, C., 2010. Análisis de la cerámica romana. In M. A. Tabales Rodríguez, ed. *Informe. Proyecto General de Investigación Análisis Arqueológico del Alcázar de Sevilla II. Patio de Banderas. Fase I. Tomo III*. pp. 3–33.

Garofano, I. et al., 2011. Natural Earth Pigments From Roman and Arabic Wall Paintings Revealed by Spectroscopic Techniques. *Spectroscopy Letters*, 44(7-8), pp.560–565.

Garofano, I., Robador, M.D. & Duran, A., 2014. Materials Characteristics of Roman and Arabic Mortars and Stuccoes from the Patio De Banderas in the Real Alcazar of Seville (Spain). *Archaeometry*, 4, pp.541–561.

Genestar, C. & Pons, C., 2005. Earth pigments in painting: characterisation and differentiation by means of FTIR spectroscopy and SEM-EDS microanalysis. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 382(2), pp.269–74.

Gianoncelli, A. et al., 2008. Quantitative analyses of the composition of Della Robbia glazes from Seville with a portable x-ray fluorescence spectrometer. In S. Rovira Llorens et al., eds. *Actas VII Congreso Ibérico de Arqueometria*. pp. 309–318.

Gil, M. et al., 2014. Material and diagnostic characterization of 17th century mural paintings by spectra-colorimetry and SEM-EDS: An insight look at José de Escovar Workshop at the CONVENT of N<sup>a</sup> Sr<sup>a</sup> a da Saudação (Southern Portugal). *Color Research & Application*, 39(3), pp.288–306.

Goldsworthy, H. & Zhu, M., 2009. Mortar studies towards the replication of roman concrete. *Archaeometry*, 51(6), pp.932–946.

Gotti, E. et al., 2008. A comparison of the chemical and engineering characteristics of ancient roman hydraulic concrete with a modern reproduction of viturvian hydraulic concrete. *Archaeometry*, 50(4), pp.576–590.

Guiral Pelegrín, C. & San Nicolás Pedraz, M.P., 1998. *La pintura y el mosaico romanos en Hispania*, Addenda, UNED.

Hayen, R., Van Balen, K. & Van Gemert, D., 2001. The influence of production processes and mortar compositions on the properties of historical mortars. In *9th Canadian Masonry Symposium*. Canada: University of New Brunswick.

Hein, A., Karatasios, I. & Mourelatos, D., 2009. Byzantine wall paintings from Mani (Greece): microanalytical investigation of pigments and plasters. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 395(7), pp.2061–71.

Holmes, S. & Wingate, M., 1997. *Building with lime*, London: Intermediate Technology Publications.

Hradil, D. et al., 2003. Clay and iron oxide pigments in the history of painting. *Applied Clay Science*, 22(5), pp.223–236.

Huarte Cambra, R., 2002. Intervención arqueológica en el Real Alcázar de Sevilla (1999). Análisis tipológico-estratigráfico de los materiales cerámicos. In *Anuario arqueológico de Andalucía 1999*. Junta de Andalucía - Consejería de Cultura y Deporte, pp. 234–247.

Iñigo, A.C., García-Talegón, J. & Vicente-Tavera, S., 2014. Canonical biplot statistical analysis to detect the magnitude of the effects of phosphates crystallization aging on the color in siliceous conglomerates. *Color Research & Application*, 39(1), pp.82–87.

Juárez Badillo, E. & Rico Rodríguez, A., 2005. *Mecánica de suelos I: fundamentos de la mecánica de suelos*, Limusa, México.

Kingery, W.D. & Vandiver, P.B., 1986. *An islamic lustreware from Kashan, Ceramic Masterpieces*, New York: The Free Press.

Kühnel, E., 1965. Lo antiguo y lo oriental como fuente del arte hispánico islámico. *Al-Mulk*, 4, pp.5–21.

Kühnel, E., 1945. *Oriente y Occidente en el arte medieval*, Madrid: Instituto Diego Velázquez.

De la Torre, M.J., 2003. Morteros de restauración y morteros antiguos. Técnicas de estudio. In R. Villegas & E. M. Sebastián, eds. *Metodología de diagnóstico y evaluación de tratamientos para la conservación de los edificios históricos. Cuadernos Técnicos nº 8*. Consejería de Cultura, Junta de Andalucía, pp. 36–45.

Lafuente Ibáñez, P., 2003. Cerámica islámica en el área suroccidental de Al-Andalus. Estado de la cuestión. In *Jonadas del Patrimonio de la Comarca de la Sierra de Huelva VII*. Huelva: Diputación Provincial de Huelva.

Lindsay, W.L., Vlek, P.L.G. & Chien, S.H., 1989. Phosphate minerals. In J. B. Dixon & S. B. Weed, eds. *Minerals in Soil Environment*. Madison: Soil Science Society of America, pp. 1089–1130.

Magalhães, A. & Veiga, R., 2009. Caracterización física y mecánica de los morteros antiguos. Aplicación a la evaluación del estado de conservación. *Materiales de Construcción*, 59(295), pp.61–77.

Manzano, E. et al., 2000. Mortars, pigments and binding media of wall paintings in the “Carrera del Darro” in Granada, Spain. *Journal of Cultural Heritage*, 1(1), pp.19–28.

Maritan, L. et al., 2009. Secondary phosphates in the ceramic materials from Frattesina (Rovigo, North-Eastern Italy). *Journal of Cultural Heritage*, 10(1), pp.144–151.

Maritan, L. & Mazzoli, C., 2004. Phosphates in archaeological finds: Implications for environmental conditions of burial. *Archaeometry*, 46(4), pp.673–683.

Marshall, L.-J.R. et al., 2005. Analysis of ochres from Clearwell Caves: the role of particle size in determining colour. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 61(1-2), pp.233–41.

Martin Pozas, J.M., 1968. *Análisis cuantitativos de filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X*. Universidad de Granada.

Martínez, I. et al., 2011. Análisis instrumental del recubrimiento de las paredes internas de dos silos del yacimiento neolítico de Benàmer. In P. Torregrosa, F. J. Jover, & E. Lopez, eds. *Mesolíticos y neolíticos en las tierras meridionales valencianas. Serie de trabajos varios, 112*. Servicio de Investigación Prehistórica del Museo de Prehistoria de Valencia, pp. 277–300.

Mason, B., 2004. *Shine Like the Sun: Lustre-Painted and Associated Pottery from the Medieval Middle East*, Costa Mesa, Canada: Mazda Publishers, Inc.

Matín-Márquez, J. et al., 2009. Evolution with temperature of crystalline and amorphous phases in porcelain stoneware. *Journal of the American Ceramic Society*, 92, pp.229–234.

Mazzocchin, G. a et al., 2003. Analysis of pigments from Roman wall paintings found in Vicenza. *Talanta*, 61(4), pp.565–72.

Mazzocchin, G. a, Agnoli, F. & Salvadori, M., 2004. Analysis of Roman age wall paintings found in Pordenone, Trieste and Montegrotto. *Talanta*, 64(3), pp.732–41.

Mazzocchin, G.A., Baraldi, P. & Barbante, C., 2008. Isotopic analysis of lead present in the cinnabar of Roman wall paintings from the Xth Regio “(Venetia et Histria)” by ICP-MS. *Talanta*, 74(4), pp.690–3.

Medrano, M.D. & Piper, D.Z., 1997. FeCa-phosphates, Fe-silicatee and Mn-oxide minerals in concretions from the Monterey formation. *Chemical Geology*, 138, pp.9–23.

Mehta, P.K. & Manmohan, D., 1980. Pores size distribution and permeability of hardened cement pastes. In *7th International Congress on the Chemistry of Cement*. Paris: Editions Septima, pp. 3, 1–5.

Millán Sañudo, E.J., 2011. *La técnica parietal romana: análisis del proceso técnico mural romano en el área Vesubina*. Universidad de Sevilla.

Molera, J., Vendrell-Saz, M. & Pérez-Arantegui, J., 2001. Chemical and Textural Characterization of Tin Glazes in Islamic Ceramics from Eastern Spain. *Journal of Archaeological Science*, 28(3), pp.331–340.

Mora Vicente, G.M., 1999. Unidad 495. Acercamiento a una posible cronología. Análisis decorativo. In M. A. Tabales Rodríguez, ed. *Intervención Arqueológica en el Patio de la Montería del Real Alcázar de Sevilla. Tomo II. Memoria Científica 1997-1999*. pp. 72–89.

Moretto, L.M., Orsega, E.F. & Mazzocchin, G.A., 2011. Spectroscopic methods for the analysis of celadonite and glauconite in Roman green wall paintings. *Journal of Cultural Heritage*, 12(4), pp.384–391.

Moropoulou, A. et al., 2003. Correlation of physicochemical and mechanical properties of historical mortars and classification by multivariate statistics. *Cement and Concrete Research*, 33, pp.891–898.

Norman, D., 1971. *A history of building materials*, New York: Drake.

Nriagy, J.O. & Dell, C.I., 1974. Diagenetic Formation of Iron Phosphates in Recent Lake Sediments. *American Mineralogist*, 59, pp.934–946.

Oliva Alonso, D., 1999. Fragmentos epigráficos. In M. A. Tabales Rodríguez, ed. *Intervención Arqueológica en el Patio de la Montería del Real Alcázar de Sevilla. Tomo II. Memoria Científica 1997-1999*. pp. 90–112.

Oltrogge, D., 2008. *The Use of VIS Spectroscopy in Non Destructive Paint Analysis*, Cologne.

Ontiveros-Ortega, E., Sebastián-Pardo, E. & Valverde-Espinosa, I., 1999. Deterioration in XI–XIV century Arab ramparts (Granada, Spain). *Materials and Structures*, 215, pp.45–51.

Orihuela Uzal, A., 1995. Granada, capital del Reino Nazarí. In R. López Guzmán, ed. *La arquitectura del Islam Occidental*. Granada: Legado Andalusí, pp. 203–204.

Padovani, S. et al., 2003. Copper in glazes of Renaissance luster pottery: Nanoparticles, ions, and local environment. *Journal of Applied Physics*, 93(12), p.10058.

Pagès-Camagna, S. et al., 2010. Non-destructive and in situ analysis of Egyptian wall paintings by X ray diffraction and X ray fluorescence portable systems. *Applied Physics A*, 100(3), pp.671–681.

Pages-Camagna, S. & Colinart, S., 2003. The Egyptian green pigment. Its manufacturing process and links to Egyptian blue. *Archaeometry*, 4, pp.637–658.

Palmieri, A., 1980. Studio sedimentologico preliminare del sito di Frattesina Polesine. *Bolletino di Paleontologia Italiana*, 82, pp.257–265.

Paz Rebollo San Miguel, E., 2011. *Application of imagin spectroscopy to the chemistry of cultural heritage field*. Università degli Studi di Padova.

Pellerin, F.M., 1980. La porosimetrie au mercure appliquée a l'étude géotechnique des sols et de roches. *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 106, pp.105–116.

Perardi, A., Appolonia, L. & Mirti, P., 2003. Non-destructive in situ determination of pigments in 15th century wall paintings by Raman microscopy. *Analytica Chimica Acta*, 480(2), pp.317–325.

Pérez-Arantegui, J. et al., 2001. Luster Pottery from the Thirteenth Century to the Sixteenth Century : A Nanostructured Thin Metallic Film. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(2), pp.442–446.

Pérez-Arantegui, J. et al., 2004. Luster Pottery from the Thirteenth Century to the Sixteenth Century: A Nanostructured Thin Metallic Film. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(2), pp.442–46.

Pierri, E., Tsamouras, D. & Dalas, E., 2000. Ferric phosphate precipitation in aqueous media. *Journal of Crystal Growth*, 213(1-2), pp.93–98.

Pliny the Elder, 1968. Vol. IX. In *Natural History in Ten Volumes*. Cambridge: Loeb Classical Library.

Polvorinos Del Rio, a. & Castaing, J., 2010. Lustre-Decorated Ceramics From a 15Th To 16Th Century Production in Seville. *Archaeometry*, 52(1), pp.83–98.

Polvorinos Del Rio, A. et al., 2010. Medina Al-Zahra lustre ceramics: 10th century local nanotechnology or importation from middle east. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 35(1C), pp.157–168.

Polvorinos Del Rio, A., Castaing, J. & Aucouturier, M., 2006. Metallic nano-particles in lustre glazed ceramics from the 15th century in Seville studied by PIXE and RBS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 249(1-2), pp.596–600.

Pomiès, M.P. & Menu, M., 1999. Red palaeolithic pigments: Natural hematite or heated goethite? *Archaeometry*, 41(2), pp.275–285.

Pradell, T. et al., 2013. Analysis of Syrian lustre pottery (12th–14th centuries AD). *Applied Clay Science*, 82, pp.106–112.

Pradell, T. et al., 2005. Ionic-Exchange Mechanism in the Formation of Medieval Luster Decorations. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(5), pp.1281–1289.

Puglieri, T.S., de Faria, D.L.A. & Cavicchioli, A., 2014. Indoor corrosion of Pb: Effect of formaldehyde concentration and relative humidity investigated by Raman microscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 71, pp.24–29.

Rallo Gruss, C., 2003. La pintura mural hispano-musulmana. ¿Tradición o innovación? *Al-Qantara*, XXIV(1), pp.109–137.

Restrepo Baena, O.J., 1996. *Pigmento azul ultramar: Caracterización del proces y producto*. Universidad de Oviedo.

Robador, M.D. et al., 2005. Los revestimientos y pinturas del estanque del Patio de las Doncellas del Real Alcázar de Sevilla. In *Avances en Arqueometria. Actas del VI Congreso Ibérico de Arqueometría*. Girona, pp. 197–202.

Robador, M.D., Perez-Rodriguez, J.L. & Duran, A., 2010. Hydraulic structures of the Roman Mithraeum house in Augusta Emerita, Spain. *Journal of Archaeological Science*, 37, pp.2426–2432.

Rodríguez, C., 2003. Análisis porosimétrico de rocas ornamentales. In R. Villegas & E. M. Sebastián, eds. *Metodología de diagnóstico y evaluación de tratamientos para la conservación de los edificios históricos*. Cuadernos Técnicos, Junta de Andalucía.

Rodriguez-Navarro, A.B. et al., 2006. Automatic crystal size determination in the micrometer range from spotty X-ray diffraction rings of powder samples. *Journal of the American Ceramic Society*, 89, pp.2232–2238.



Rodriguez-Navarro, A.B., 2006. XRD2DScan: new software for polycrystalline materials characterization using twodimensional X-ray diffraction. *Journal of Applied Crystallinity*, 39, pp.905–909.

Romani, A. et al., 2010. Fluorescence spectroscopy: a powerful technique for the noninvasive characterization of artwork. *Accounts of chemical research*, 43(6), pp.837–46.

Ruan, H. et al., 2002. Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58(5), pp.967–981.

Salomon, J. et al., 2008. Ion-beam analysis for cultural heritage on the AGLAE facility: impact of PIXE/RBS combination. *Applied Physics A*, 92(1), pp.43–50.

Salvany, J.M. et al., 2001. Geología del Valle del Guadiamar y áreas colindantes. *Boletín Geológico y Minero*, 112, pp.57–68.

Sánchez-Moral, S. et al., 2010. Cinética de carbonatación de morteros experimentales de cal de tipo romano. *Materiales de Construcción*, 54(275), pp.23–38.

Scaccia, S. et al., 2002. Thermoanalytical investigation of iron phosphate obtained by spontaneous precipitation from aqueous solutions. *Thermochimica Acta*, 383(1-2), pp.145–152.

Schultz, L.G., 1964. Quantitative Interpretation of Mineralogical Composition from X-ray and Chemical Data for the Pierre Shale. *Geological Survey Professional Paper*, 391-C, pp.C1–C31.

Schwedt, A., Mommsen, H. & Zacharias, N., 2004. Post-Depositional Elemental Alterations in Pottery: Neutron Activation Analyses of Surface and Core Samples. *Archaeometry*, 46(1), pp.85–101.

Siddall, R., 2006. Not a day without a line drawn: Pigments techniques. *infocus*, (2), pp.18–31.

Silvestri, A., Molin, G. & Salviulo, G., 2005. Archaeological glass alteration products in marine and land-based environments: morphological, chemical and microtextural characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(16-17), pp.1338–1349.

Singer, C., Holmyard, E.J. & Hall, A.R., 1954. *A History of Technology*, Oxford: Claredon Press.

Tabales Rodríguez, M.A. et al., 2002. Alcázar de Sevilla. Campaña 2010. Analíticas. In *Anuario Arqueológico de Andalucía 2002. II Actividades sistemáticas y puntuales. Informes y memorias*. Consejería de Cultura, Junta de Andalucía, pp. 77–92.

Tabales Rodríguez, M.A., 2002. *El Alcázar de Sevilla. Primeros estudios sobre estratigrafía y evolución constructiva*, Sevilla.

Tabales Rodríguez, M.A., 2001a. El palacio islámico localizado bajo el patio de la Montería del Alcázar de Sevilla. In *Anuario Arqueológico de Andalucía 1997*. Sevilla, pp. 224–241.

Tabales Rodríguez, M.A., 2012. El subsuelo del Patio de Banderas entre los siglos IX a.C. y XII d.C. *Apuntes del Alcázar de Sevilla*, 13, pp.8–53.

Tabales Rodríguez, M.A., 2010. *Informe Proyecto General De Investigación Análisis Arqueológico Del Alcázar De Sevilla II Patio De Banderas. Fase I*, Sevilla.

Tabales Rodríguez, M.A., 2003. Investigaciones arqueológicas en el Patio de las Doncellas. *Apuntes del Alcázar de Sevilla*, 4, pp.7–25.

Tabales Rodríguez, M.A., 2006. Investigaciones arqueológicas en el Patio del León. *Apuntes del Alcázar de Sevilla*, 7, pp.6–39.

Tabales Rodríguez, M.A., 2000. Investigaciones arqueológicas en el Real Alcázar de Sevilla. Notas sobre evolución constructiva y espacial. *Apuntes del Alcázar de Sevilla*, 1, pp.12–45.

Tabales Rodríguez, M.A., 2001b. Las murallas del Alcázar de Sevilla. Investigaciones arqueológicas en los recintos islámicos. *Apuntes del Alcázar de Sevilla*, 2, pp.7–35.

Tabales Rodríguez, M.A., 2013. Origen y Alcázar islámico. *Apuntes del Alcázar de Sevilla*, 14, pp.94–107.

Terry, R.D. & Chilingar, G. V, 1955. Percent coverage comparison charts. *Journal of Sedimentary Petrology*, 24(3), pp.229–234.

Torrent, J. & Barrón, V., 2002. Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, pp.1438–1446.

Valle, T. & Tabales Rodríguez, M.A., 1999. Los revocos murales. In M. A. Tabales Rodríguez, ed. *Intervención Arqueológica en el Patio de la Montería del Real Alcázar de Sevilla. Tomo II. Memoria Científica 1997-1999*. pp. 113–137.

Valor Piechotta, M., 1987. Algunos ejemplos de cerámica vidriada aplicada a la arquitectura almohade. In *II Congreso de Arqueología Medieval Española*. Madrid, pp. 194–202.

Vázquez de Ágredos Pascual, M.L., 2009. El color y lo funerario entre los mayas de ayer y hoy . Ritual , magia y cotidianeidad. *Península*, IV(1), pp.61–73.

Vitruvius, M., 1999. Book VII. In *The ten books on architecture*. Cambrige - New York: Cambridge University Press.

Woodruff, S.L. et al., 1999. The effects of biofilms on chemical processes in surficial sediments. *Freshwater Biology*, 41(1), pp.73–89.